Journal für praktische Chemie

N. F. Band 156, Heft 7—8 23. September 1940

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Graz

Über die Kondensation tert. alicyclischer Chlorverbindungen mit Phenol

Von **Alois Zinke, Franz Hanus** und **Erich Ziegler**

(Eingegangen am 29. Juni 1940)

Dipenten-dihydrochlorid läßt sich in Gegenwart von geringen Mengen Aluminium- oder Zinkchlorid mit Phenol zu einem harzartigen Produkt kondensieren, aus dem sich durch Anrühren mit Benzol oder Methylenchlorid reines krystallisiertes 1,8-p,p'-Dioxydiphenyl-menthan (I) in verhältnismäßig guter Ausbeute gewinnen läßt[1]). In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über analoge Versuche mit einigen anderen alicyclischen tert. Chlorverbindungen.

Aus dem Cyclohexanon entsteht, wie O. Wallach[2]) gezeigt hat, durch Einleiten von Chlorwasserstoff ein Chlorcyclohexyl-cyclohexanon, für welches die beiden Formeln II und III, die beide ein tert. Chloratom enthalten, in Frage kommen. Die mit dieser Verbindung ausgeführten Kondensationsversuche mit Phenol brachten ein unerwartetes Ergebnis. Sowohl mit Aluminiumchlorid, wie auch in Gegenwart von Zinkchlorid mit oder ohne Verdünnungsmittel entsteht aus dem Chlorcyclohexyl-cyclohexanon bei der Kondensation mit Phenol neben einem Harz das schon bekannte p,p'-Dioxy-diphenyl-1,1-cyclohexan[3]) (IV). Besonders gute Ausbeuten dieser Verbindung werden mit Zinkchlorid erhalten, Aluminiumchlorid dagegen wirkt stärker verharzend. Diese Verbindung kann nur entstehen, wenn bei der

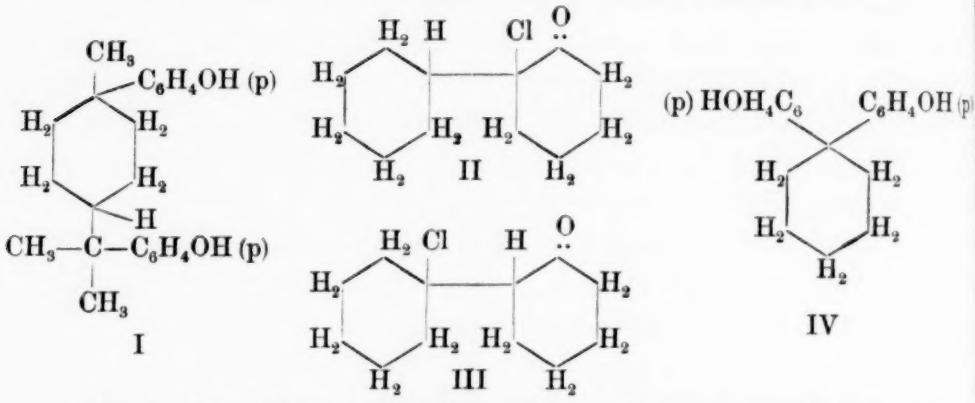
[1]) A. Zinke, H. Hönel u. Mitarbeiter, J. prakt. Chem. [2] **156**, 97 (1940).

[2]) O. Wallach, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 70 (1907).

[3]) J. Schmidlin u. R. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2819 (1910).

Kondensation mit Phenol eine Spaltung des Cyclohexyl-cyclohexanon-Komplexes eintritt. Die starke Entwicklung von Chlorwasserstoff während der Reaktion rechtfertigt wohl die Annahme, daß zunächst das Chloratom in Reaktion tritt und nachträglich die Spaltung unter Ersatz des Cyclohexanonrestes durch Phenol erfolgt. Der Verlauf der Reaktion kann somit wohl besser mit Formel III in Einklang gebracht werden. Die leichte Abspaltbarkeit des Cyclohexanonrestes ist möglicherweise durch die β-Stellung des Carbonyls zum Phenolrest bedingt und erinnert vielleicht an die bei manchen Reaktionen sich zeigende Brüchigkeit der Kohlenstoffkette zwischen den α- und β-C-Atomen bei β-Diketonen und β-Ketocarbonsäuren.

Auch das Chloradditionsprodukt des Cyclohexyliden-cyclohexanons reagiert in analoger Weise und liefert bei der Kondensation mit Phenol in Gegenwart geringer Mengen Zinkchlorid in guter Ausbeute p,p'-Dioxydiphenyl-1,1-cyclohexan (IV).

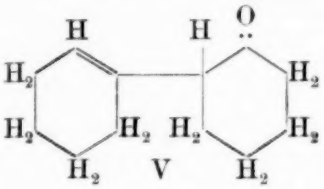


Daß bei diesen Kondensationsreaktionen zunächst ein Chloratom in Reaktion tritt, geht auch aus den Versuchen hervor, die wir mit dem Cyclohexyliden-cyclohexanon ausführten. Diese Verbindung gibt nur bei Anwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel mit Phenol geringe Mengen p,p'-Dioxydiphenyl-1,1-cyclohexan (IV). Die Cyclohexylidenverbindung bleibt fast unverändert (mit Zinkchlorid als Kondensationsmittel) oder wird zum Teil verharzt (bei Anwendung von Aluminiumchlorid).

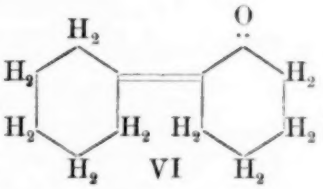
Für die von O. Wallach[2,4]) aus dem Chlorcyclohexyl-cyclohexanon durch Abspaltung von Chlorwasserstoff dar-

[4]) O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **381**, 96 (1911).

gestellte Verbindung sind die Formeln V oder VI möglich. J. v. Braun und H. Ritter[5]) halten die Formel VI für zutreffend. Eine Stütze für diese Auffassung erblicken wir in der Tatsache, daß auch, wie oben ausgeführt, das Chloradditionsprodukt dieser Verbindung bei der Kondensation mit Phenol in guter Ausbeute p,p'-Dioxydiphenyl-1,1-cyclohexan (IV) liefert. Aus dem Chloranlagerungsprodukt von V wäre die Entstehung von IV weniger leicht erklärlich.



V



VI

Um die Annahme zu prüfen, ob die Bildung des p,p'-Dioxydiphenyl-1,1-cyclohexans aus Chlorcyclohexyl-cyclohexanon tatsächlich mit der Anwesenheit der Carbonylgruppe zusammenhängt, untersuchten wir auch eine Reihe ähnlich gebauter tert. alicyclischer Chlorverbindungen, die aber an Stelle des Cyclohexanonrestes einen aromatischen oder aliphatischen Rest besitzen, auf ihr Verhalten bei der Kondensation mit Phenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die Versuche wurden mit folgenden Verbindungen ausgeführt:

1-Chlor-1-äthyl-cyclohexan (VII, x = C_2H_5—),
1-Chlor-1-n-propyl-cyclohexan (VII, x = C_3H_7—),
1-Chlor-1-iso-butyl-cyclohexan [VII, x = $(CH_3)_2.CH.CH_2$—],
1-Chlor-1-iso-amyl-cyclohexan [VII, x = $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2$—],
1-Chlor-1-benzyl-cyclohexan (VII, x = $C_6H_5=C_6H_5.CH_2—CH_2$).

Die Ausgangsstoffe gewannen wir über die entsprechenden schon bekannten Alkohole[6]). Die Chlorverbindungen sind mit Ausnahme des 1-Chlor-1-äthyl-cyclohexans[7]) in der Literatur noch nicht beschrieben, man erhält sie aus den entsprechenden Alkoholen durch Einleiten von Chlorwasserstoff.

---

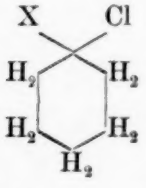
[5]) J. v. Braun u. H. Ritter, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3799 (1922).

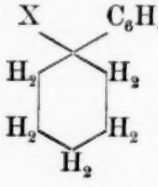
[6]) P. Sabatier u. A. Mailhe, C. 1904, II, 219; K. Signaigo u. P. L. Cramer, C. 1933, II, 2260; O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 360, 50, (1908).

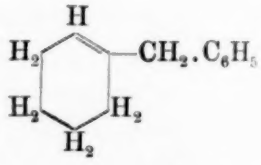
[7]) D. Hurd u. R. N. Jones, C. 1935, I, 387.

Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung der Chloride mit einem aromatischen Rest wie Phenyl oder mit Benzyl in 1-Stellung. Diese Verbindungen zersetzen sich, ähnlich wie das Chlorcyclohexyl-cyclohexanon, bei der Vakuumdestillation unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Wir führten deshalb im Falle der Benzylverbindung (VII, x = $C_6H_5 = C_6H_5 . CH_2—CH_2—$) die Kondensation mit dem nicht gereinigten Chlorprodukt aus.

Alle Kondensationsversuche führten zu den erwarteten Phenolverbindungen (VIII). Auch die aus 1-Phenyl-cyclohexanol-(1) und 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) dargestellten Kohlenwasserstoffe reagieren in gleicher Weise. Das Phenolkondensationsprodukt aus 1-Phenyl-cyclohexen-(1)[6,8]) dürfte auch der Formel VIII, x = C_6H_5 entsprechen, da anzunehmen ist, daß dieser Kohlenwasserstoff analog dem Styrol[9]) reagiert. Nach den Untersuchungen von K. v. Auwers und W. Treppmann[8]) ist der aus 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) durch Wasserstoffabspaltung entstehende Kohlenwasserstoff vorwiegend das 1-Benzyl-cyclohexen-(1) (IX). Das aus dieser Verbindung mit Phenol dargestellte Kondensationsprodukt ist wahrscheinlich das 1-p-Oxyphenyl-1-benzylcyclohexan, denn es ist identisch mit der auf gleichem Wege aus dem nicht gereinigten 1-Chlor-1-benzylcyclohexan dargestellten Verbindung.

VII 

VIII 

IX 

Das Ergebnis dieser Versuche spricht für die Richtigkeit der Annahme, daß im Falle der Cyclohexanonverbindung (III) die Anwesenheit der Carbonylgruppe die Ursache der Abspaltung des Cyclohexanonrestes unter Ersatz durch einen Phenolrest ist. Ob hierbei auch die Stellung der Carbonylgruppe eine Rolle spielt, soll durch weitere Versuche geprüft werden.

---

[8]) K. v. Auwers u. W. Treppmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1207 (1915).

[9]) W. Koenigs, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3144 (1890); W. Koenigs u. R. W. Carl, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3889 (1891).

Beschreibung der Versuche

Versuche mit Chlorcyclohexyl-cyclohexanon (III)

a) Kondensation mit Phenol unter Anwendung von Alumiumchlorid ohne Verdünnungsmittel

Das zur Reaktion verwendete Chlorcyclohexyl-cyclohexanon wurde durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff im Überschuß und unter Eiskühlung in Cyclohexanon gewonnen. Der Überschuß an Chlorwasserstoff wurde durch Durchleiten von Luft entfernt, das Reaktionsprodukt erstarrt hierbei zu einem Krystallbrei. Man nimmt in Äther auf, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. V.

43 g des Rückstandes wurden mit 38 g Phenol und 5,4 g Aluminiumchlorid vermischt, die Mischung zunächst 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann 7 Stunden auf 50° erwärmt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung zersetzt man mit verd. Salzsäure und destilliert mit Wasserdampf. Man kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus und erhält beim Erkalten der wäßrigen Lösung das p, p′-Dioxydiphenyl-cyclohexan (IV) in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 183,5—186°. Ein weiterer Teil dieser Verbindung kann durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Rückstandes mit Lauge gewonnen werden. Gesamtausbeute 5 g. Der nicht mehr krystallisierbare Anteil des Rückstandes ist ein helles Harz.

Der analoge Versuch mit Ligroin als Verdünnungsmittel lieferte schlechtere Ausbeuten an dem Diphenolkörper.

b) Kondensation mit Phenol unter Anwendung von Zinkchlorid in Benzin

25 g des nach der oben angegebenen Vorschrift dargestellten Chlorcyclohexyl-cyclohexanons löst man in 50 ccm Benzin (Siedegrenzen 96—104°), fügt 17 g Phenol und 0,5 g entwässertes Zinkchlorid zu und läßt unter Feuchtigkeitsabschluß 3 Tage stehen. Nach neuerlicher Zugabe von 0,5 g Zinkchlorid erwärmt man bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung auf 50°. Man zersetzt das braunrot gefärbte Reaktionsgemisch mit Wasser und unterwirft es einer Wasserdampfdestillation. Das zurückbleibende dunkle Öl erstarrt beim Erkalten. Durch Auskochen des Rückstandes mit viel Wasser erhält man 26 g p,p′-Dioxydiphenyl-cyclohexan. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 183,5—186°.

3,920 mg Subst.: 11,53 mg CO_2, 2,60 mg H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$ Ber. C 80,55 H 7,52 Gef. C 80,21 H 7,42

Die aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt auf dem üblichen Wege dargestellte Acetylverbindung krystallisiert aus siedendem Methylalkohol in weißen Plättchen und schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur[10]) bei 121,5—122,5°.

Versuche mit Cyclohexyliden-cyclohexanon (VI)

Die Versuche wurden analog den früher geschilderten vorgenommen. Aus 18 g Cyclohexyliden-cyclohexanon (gewonnen durch Destillation des Chlorcyclohexyl-cyclohexanons), 19 g Phenol und 2,7 g Aluminiumchlorid wurden bei der Aufarbeitung erhalten: ein alkaliunlösliches Harz, ungefähr 1 g p, p'-Dioxydiphenyl-cyclohexan, unverändertes Phenol und unverändertes Cyclohexyliden-cyclohexanon.

Verwendet man statt Aluminiumchlorid Zinkchlorid, so tritt kaum eine Reaktion ein, die Ausgangsstoffe werden fast quantitativ zurückgewonnen.

Versuche mit dem Chloranlagerungsprodukt des Cyclohexyliden-cyclohexanons

Man leitet in eine Lösung von 20 g Cyclohexyliden-cyclohexanon in 20 g Benzin (Siedegrenze 96—104°) unter Kühlung mit Eis–Kochsalzmischung Chlor ein. Der Überschuß an Chlor wird durch Evakuieren unter Kühlung entfernt. Zur Kondensation fügt man nun 32 g Phenol und 0,5 g Zinkchlorid zu, läßt 5 Tage stehen und arbeitet wie früher beschrieben auf. Der aus siedendem Wasser krystallisierende Teil des Reaktionsproduktes ist p, p'-Dioxydiphenyl-cyclohexan. Die Ausbeuten sind etwas geringer als die bei der Kondensation von Chlorcyclohexyl-cyclohexanon mit Phenol und Zinkchlorid erhaltenen.

1-p-Oxyphenyl-1-äthyl-cyclohexan (VIII, x = C_2H_5—)

In ein mit Wasser gekühltes Gemisch von 11 g 1-Chlor-1-äthyl-cyclohexan und 7 g Phenol trägt man anteilweise 1 g wasserfreies Aluminiumchlorid ein. Wenn die anfänglich heftige Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man bis zum Aufhören derselben auf 40—50°.

---

[10]) J. v. Braun, Liebigs Ann. Chem. 472, 55 (1929).

Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird zur Entfernung des überschüssigen Phenols einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Zur Reinigung des schon krystallinen Rohproduktes krystallisiert man aus Tetrachlorkohlenstoff um. Man erhält die neue Verbindung in schwach rosa gefärbten Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 111,5° aufweisen. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 1 g.

3,977 mg Subst.: 11,99 mg CO_2 und 3,34 mg H_2O.

$C_{14}H_{20}O$ Ber. C 82,29 H 9,87 Gef. C 82,22 H 9,40

1-Chlor-1-n-propyl-cyclohexan (VII, x = C_3H_7—)

Diese Verbindung wurde durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff in 14 g 1-n-Propylcyclohexanol-(1) dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 105° und 19 mm Druck geht das Propylchlorcyclohexan als wasserhelle Flüssigkeit über. Ausbeute 9 g.

4,094 mg Subst.: 3,74 mg AgCl.

$C_9H_{17}Cl$ Ber. Cl 22,08 Gef. Cl 22,60

1-p-Oxyphenyl-1-n-propyl-cyclohexan (VIII, x = C_3H_7—)

Reaktionsansatz: 9 g 1-Chlor-1-n-propyl-cyclohexan, 6 g Phenol und 1 g Aluminiumchlorid. Nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung zersetzt man das dunkelrot gefärbte Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure, entfernt das überschüssige Phenol durch Wasserdampfdestillation. Der Rückstand, eine dunkelgrüne zähe Masse, wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Das Reaktionsprodukt geht bei 17 mm Druck bei 192—195° über. Man reinigt durch 2-malige Destillation i. V. Weiße, wachsähnliche krystalline Masse, Schmp. 63—64° Ausbeute 5 g.

3,593 mg Subst.: 10,86 mg CO_2, 3,22 mg H_2O.

$C_{15}H_{22}O$ Ber. C 82,50 H 10,17 Gef. C 82,43 H 10,03

1-p-Oxyphenyl-isobutyl-cyclohexan (VIII, x = $(CH_3)_2.CH.CH_2$—)

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige 1-Chlor-1-isobutyl-cyclohexan [VII, x = $(CH_3)_2.CH.CH_2$—] wurde auf

dem früher angegebenen Wege aus 1-Isobutyl-cyclohexanol-(1) gewonnen. Wasserhelle Flüssigkeit, Sdp. 105°/24 mm.

4,333 mg Subst.: 3,47 mg AgCl.

$C_{10}H_{19}Cl$ Ber. Cl 20,30 Gef. Cl 19,87

Reaktionsansatz: 6 g der oben beschriebenen Chlorverbindung, 4 g Phenol und 0,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid. Das nach Beendigung der Chlorwasserstoffabspaltung erhaltene dunkelrote Produkt ist eine zähe Flüssigkeit. Die Aufarbeitung erfolgte auf dem früher angegebenen Wege, eine völlige Reinigung mißlang. Durch Destillation über freier Flamme wurde ein zähflüssiges Öl erhalten, daß nach 2 Wochen langem Stehen zu einer wachsähnlichen, teilweise krystallinen Masse erstarrte.

1-p-Oxyphenyl-1-isoamyl-cyclohexan [VIII, $x = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2—$]

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige Chlorderivat [VII, $x = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2—$] wurde aus 1-Isoamyl-cyclohexanol-(1) gewonnen. Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, Sdp. 106/17 mm.

4,713 mg Subst.: 3,57 mg AgCl.

$C_{11}H_{21}Cl$ Ber. Cl 18,79 Gef. Cl 18,74

Reaktionsansatz: 10 g der oben beschriebenen Chlorverbindung, 5,5 g Phenol und 1 g feingepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst mit Wasserdampf behandelt und der braungelbe Rückstand 3-mal einer Vakuumdestillation unterworfen. Man erhält die neue Verbindung als weißen, wachsartigen Körper. Schmp. 62°, Ausbeute 5 g.

4,042 mg Subst.: 12,32 mg CO_2, 3,78 mg H_2O.

$C_{17}H_{26}O$ Ber. C 82,86 H 10,63 Gef. C 83,12 H 10,47.

1-p-Oxyphenyl-1-phenyl-cyclohexan (VIII, $x = C_6H_5—$).

Man läßt eine Mischung von 10,3 g 1-Phenyl-cyclohexen-(1)[6,8], 6,3 g Phenol und 0,9 g Aluminiumchlorid 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die tiefrot gefärbte Reaktionsmasse erstarrt schon nach etwa 3 Stunden zu einer wachsartigen Masse. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch 4 Stunden auf 50° und behandelt nach dem Zersetzen mit Wasserdampf. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit der gleichen Menge

Wasser verdünnt und unter Eiskühlung stehen gelassen. Man erhält das Kondensationsprodukt in feinen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol konstant bei 125° schmelzen. Geringe Mengen des Reaktionsproduktes scheiden sich aus dem Wasserdampfdestillat ab. Rohausbeute 12 g.

Die neue Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich, wenig löslich in kalter wäßriger Natronlauge. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

3,542 mg Subst.: 11,16 mg CO_2, 2,59 mg H_2O.

$C_{18}H_{20}O$ Ber. C 85,66 H 7,99 Gef. C 85,93 H 8,18

1-p-Oxyphenyl-1-benzyl-cyclohexan (VIII, x = $C_6H_5.CH_2$—)

a) Aus 1-Chlor-1-benzyl-cyclohexan (VII, x = $C_6H_5.CH_2$—)

Zur Gewinnung der Chlorverbindung leitet man unter Eiskühlung Chlorwasserstoff in 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) ein, bis die erforderliche Gewichtszunahme erreicht ist. Da bei der Aufarbeitung durch Vakuumdestillation teilweise Zersetzung[11]) eintrat, wurde das mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete flüssige Rohprodukt zur Kondensation mit Phenol verwendet.

Reaktionsansatz: 13 g nicht gereinigte Chlorverbindung, 6 g Phenol und 1 g Aluminiumchlorid. Die Reaktion verläuft unter starker Chlorwasserstoffentwicklung, die Masse färbt sich tief dunkelrot. Nach 2-tägigem Stehen erwärmt man noch 4 Stunden auf 50°, zersetzt und reinigt durch Wasserdampfdestillation. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und die nach dem Verdampfen erhaltene Masse über freier Flamme destilliert. Das zwischen 340—350° übergehende zähflüssige Öl erstarrt beim Anrühren mit Ligroin. Zur Reinigung fällt

[11]) Ein Produkt, das durch Einleiten von Chlorwasserstoff in 20 g 1-Benzyl-cyclohexanol-(1) gewonnen wurde, wurde einer Vakuumdestillation unterworfen und die von 158—160° übergehende Hauptfraktion analysiert. Die Analysenwerte zeigen, daß das so gewonnene Destillat eine Mischung aus der erwarteten Halogenverbindung und der durch Chlorwasserstoffabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffe ist. Die Substanz ist sauerstofffrei.

Ber. $C_{13}H_{17}Cl$ Cl 16,23 Gef. C 85,51 H 8,23 Cl 6,99

man mehrmals aus eisgekühlter alkoholischer Lösung mit Wasser um. Weiße, mikrokrystalline Fällung. Die Substanz ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln und in wäßriger Natronlauge löslich. Schmp. 145°.

2,937 mg Subst.: 9,23 mg CO_2 und 2,36 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O$ Ber. C 85,66 H 8,33 Gef. C 85,71 H 8,99

b) Aus 1-Benzyl-cyclohexen-(1) [8])

Reaktionsansatz: 5 g 1-Benzyl-cyclohexen-(1), 3 g Phenol und 0,4 g Aluminiumchlorid. Die tief dunkelrote Reaktionsmasse erstarrt nach einigen Stunden. Reaktionsdauer: 2 Tage Stehen bei Zimmertemperatur, dann 4 Stunden erwärmen auf 50—60°. Man zersetzt, behandelt mit Wasserdampf und kocht mehrmals mit Wasser aus. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich ein Teil des Phenolkörpers mikrokrystallin ab. Die Hauptmenge wurde auf dem früher angegebenen Wege durch Anreiben mit Ligroin und Umfällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser gewonnen. Gesamtausbeute 1,6 g, Schmelzpunkt 145°.

1,859 mg Subst.: 5,82 mg CO, 1,42 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O$ Ber. C 85,66 H 8,33 Gef. C 85,38 H 8,54

Aus den nach a) und b) gewonnenen Reaktionsprodukten wurden auf die übliche Weise die Acetylverbindungen gewonnen. Sie krystallisieren aus siedendem verd. Alkohol in weißen Plättchen, die Schmelzpunkte und der Mischschmelzpunkt der beiden Acetate liegen bei 80°. Sie sind demnach identisch.

4,691 mg Subst.: 14,06 mg CO_2, 3,37 mg H_2O.

$C_{21}H_{24}O_2$ Ber. C 81,76 H 7,85 Gef. C 81,74 H 8,03

Über terpenchromogene bzw. terpenochrome Verbindungen

III. Mitteilung:

Eigenschaften der EM-Farbsalze aus Absinth- und Kamillenöl

Von **Arno Müller**

(Eingegangen am 19. Juli 1940)

In dieser Arbeit wird berichtet über die Gewinnung und Eigenschaften der bei der „EM-Reaktion“ [1]) auftretenden Farbsalze der Terpenchromogene [2]) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Wie bereits früher [3]) erwähnt, sind die EM-Farbsalze nicht sehr beständig, wie z. B. aus folgenden Versuchen am Absinthöl hervorgeht.

1 g Absinthöl, ital., in 5 ccm Eisessig wurden mit einer Lösung von 0,5 Dm-Aldehyd (= p-Dimethylaminobenzaldehyd) in 5 ccm Eisessig und 1 ccm Phosphorsäure ($D_{15} = 1{,}85$) versetzt und 6 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das tiefblaue Reaktionsgemisch mit 50 ccm Wasser verdünnt und wiederholt mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung war schmutzig-braungrün gefärbt, die wäßrig blaue Lösung trübe. Letztere zeigte folgendes Verhalten:

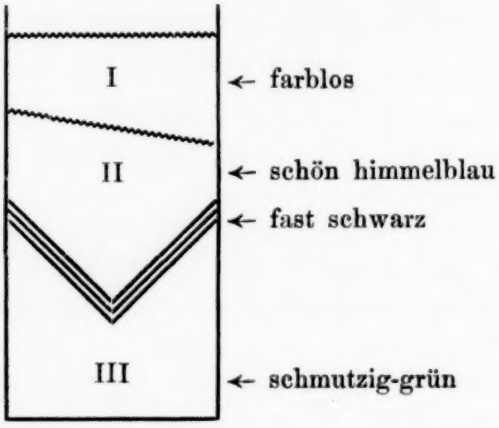
In der Porzellanschale eingedampft, schied sich während des Eindampfens eine fast schwarze Haut ab und der unverdampfte Teil der wäßrigen Lösung war nur noch schwach blau gefärbt. Schließlich ließ sich der Abdampfrückstand mit wäßriger Salzsäure nur noch unvollständig mit blauer Farbe lösen. Der Farbstoff unterliegt also leicht der Verharzung.

---

[1]) A. Müller, J. prakt. Chem. [2] **151**, 233 (1938); **153**, 77 (1939).
[2]) A. Müller, J. prakt. Chem. [2] **151**, 242 (1938).
[3]) A. Müller, a. a. O., S. 247.

Empfindlicher war noch dessen Base. Wurde nämlich die blaue wäßrige Farbstofflösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei die Farbe nach schmutzig-gelblich umschlug, so trat beim Ansäuern mit Salzsäure eine viel geringere blaue Farbintensität auf. Die kurze Zeit genügte, um die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Farbbase durch Sauerstoff weitgehend zu verändern.

Die wäßrige blaue Lösung mittels eines Streifens Filtrierpapier capillarisiert, ergab folgendes Bild:



Wurde eine Stelle der Zone von II mit 3%-ig. H_2O_2 betupft, so trat an den Rändern des Tupfens Aufhellung und rotvioletter Farbumschlag ein.

Ein Teil der blauen Lösung im Cellophanschlauch (Kalle) gegen destilliertes Wasser dialysiert, ergab bereits nach einer Stunde eine deutlich blaue Färbung des umgebenden Wassers, das gegen Lackmus sauer reagierte. Auf Zusatz von Ammoniak trat Entfärbung ein, beim Ansäuern teilweise Rückbildung des blauen Farbstoffs.

Nach 15-stündiger Dialyse änderte sich das Bild vollständig. Die umgebende wäßrige Lösung war kaum gefärbt. Im Cellophanschlauch bemerkte man eine vollkommen klare Flüssigkeit, auf welcher schmutzig-grüne Flocken schwammen. Diese ließen sich gut absaugen, mit Wasser waschen und auf Ton trocknen. Das fahlgrüne, amorphe Pulver, das sich nur wenig in wäßriger Salzsäure löste, gab mit Methylanthranilat nur noch eine schwach gelbe Farbe; enthielt also nur Spuren von Dm-Aldehyd.

Dagegen löste sich das Produkt verhältnismäßig leicht in erwärmtem Alkohol mit schön blaugrüner Farbe. Auf Zusatz von Natronlauge trat fahlgrüne Aufhellung ein. Salzsäure ließ die blaugrüne Färbung wiederkehren. Das ausgeflockte, nicht dialysierbare Produkt dürfte demnach ein Gemisch verschiedener polymerer Terpenochrome gewesen sein.

Die verschiedene disperse Verteilung des Farbstoffes in der blauen wäßrigen Lösung zeigte sich des weiteren auch in seinem Verhalten gegen eine erstarrte $6^0/_0$-ige wäßrige Gelatine.

Nach 15-stündiger Berührung beider Schichten hatten sich 3 Phasen gebildet, von denen die obere (7 mm) eine beweglich schmutzig-grüne und trübe Flüssigkeit bildete, die zudem stark sauer war und nach Absinthöl roch. Darunter bemerkte man in der erstarrten Gelatine eine getrübte blaue Zone (etwa 10 mm) und unter dieser noch einen schmalen (2—3 mm) diffus verteilten blauen Streifen.

Die Erscheinungen in der Gelatine gehen somit symbat mit denjenigen im Cellophanschlauch.

Versuche mit Kamillenöl

Das Kamillenöl, welches besonders reich an Terpenochromen (Azulen) und Terpenchromogenen ist, schien für die Aufklärung der Natur der Farbsalze ein geeignetes Material zu sein.

Wurden zu 0,5 ccm konz. Phosphorsäure in 10 ccm Eisessig 0,5 g Zinkpulver und einige Tropfen blaues Kamillenöl gegeben, so trat über eine gelbe Reduktionsstufe schnelle Entfärbung ein. (Ein Zuviel von Zn rief beim Erwärmen verstärkte Blaufärbung hervor!) Bei der Filtration wurde das anfangs helle Filtrat bald blau. Wurde zu einem Teil desselben Dm-Aldehyd hinzugesetzt, so trat ebenfalls Blaufärbung ein; jedoch ließ sich die verschiedene Schnelligkeit der Farbstoffbildung schlecht demonstrieren, weil bereits der Luftsauerstoff, wie bereits erwähnt, sehr leicht auf das gebildete Terpenchromogen des Azulens dehydrierend wirkte.

Um den wirklichen Anteil des Dm-Aldehyds an der Reaktion zu zeigen, verfuhr man folgendermaßen:

Zu einer alkoholischen Lösung von blauen Kamillenöl (etwa 2—3 Tropfen in 5—8 ccm Alkohol) setzte man 0,5 g

Zinkpulver und 10 ccm alkoholische Kalilauge (10%-ig). Beim Erwärmen trat beträchtliche Aufhellung ein. Wurde nunmehr filtriert und das schwach blaue Filtrat mit Eisessig angesäuert, so veränderte sich die Farbe nur unbedeutend. Wurde ein Teil desselben mit Phosphorsäure, ein anderer Teil mit Phosphorsäure und Dm-Aldehyd versetzt, so färbte sich nur letzteres Gemisch sehr schnell blau. Nach einer Stunde war der Unterschied besonders auffallend; denn die mit Dm-Aldehyd in Reaktion gebrachte Lösung war jetzt intensiv geworden, der Dm-Aldehyd-freie Teil dagegen nur schwach indanthrenblau gefärbt. — Dieser Unterschied blieb auch während 24 Stunden bestehen.

Daß es sich bei der Bildung des blauen Farbstoffs aus Dm-Aldehyd und Terpenchromogen um einen aller Wahrscheinlichkeit nach chinoid gebauten Farbstoff handelt, geht daraus hervor, daß nach Alkalisierung der wäßrigen Lösung desselben mit Kalilauge die blaue Farbe verschwindet, nach dem Ansäuern mit Essigsäure wiederkehrt. Das Abscheiden der Farbbase und Ansäuern mit Essigsäure zum blauen Farbstoff kann wiederholt durchgeführt werden. Indes wurde auch — wie beim Absinthöl — eine Schwächung der Farbintensität festgestellt.

Wurden die blauen Lösungen mit Petroläther von den wasserunlöslichen Anteilen des ätherischen Öles befreit, so lassen sich die ersteren unverändert mit Wasser verdünnen. Die Farbsalze sind also gut wasserlöslich.

Diese am Kamillenöl ausgeführten Vorversuche brachten also den fundamentalen Beweis der direkten Reaktion zwischen dem Dm-Aldehyd und dem Terpenchromogen des Kamillenöls.

Es wurde nun versucht, die Farbbase bzw. ihre Salze zu isolieren. Hierbei wurde folgendermaßen vorgegangen:

3 g Dm-Aldehyd wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 5 g konz. Phosphorsäure versetzt und 5 g blaues Kamillenöl (Schimmel & Co.) hinzugegeben, wobei sofort intensiv blaue Färbung eintrat.

Um eine vollkommen homogene Lösung herzustellen, waren noch 25 ccm Eisessig notwendig. Das Ganze wurde mit Paraffinöl überschichtet und 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde alles in einen Schüttelzylinder gegeben, mit Gazolin auf 200 ccm aufgefüllt und 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt.

Das Volumen der Säurelösung hatte sich danach auf 13 ccm verringert. Die Gazolinschicht wurde abgetrennt und die Ausschüttelung noch einmal wiederholt. Die blaue Säurelösung war jetzt auf ein Volumen von etwa 5 ccm eingeengt; sie war zähflüssig und haftete an den Wänden des Zylinders in dicken Tropfen. Die Farbe derselben war mehr blaugrün (aufgehellt).

Die Petrolätherschicht wurde gut abgetrennt, und der im Zylinder verbliebene Rückstand, mit 25 ccm Wasser verdünnt, ließ den nicht in Reaktion getretenen Dm-Aldehyd krystallinisch ausfallen, wobei die Lösung erstarrte. Nach Zusatz von weiteren 25 ccm Wasser trat erneut Verflüssigung ein, völlig gingen die Krystalle indes nicht in Lösung.

Um freies Azulen zu entfernen, wurde die jetzt wieder prächtig indigoblaue Lösung mit 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt, wobei Emulsion eintrat. Man ließ über Nacht stehen, gab noch 50 ccm Wasser und noch mehr Petroläther hinzu — obgleich kräftig durchgeschüttelt, war eine Trennung beider Schichten gut durchführbar. Der Petroläther-Auszug besaß eine hell schmutzig-grüne Färbung. Die Farbstofflösung wurde erneut mit 50 ccm Wasser verdünnt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Es hatten sich noch Krystalle von Dm-Aldehyd abgeschieden, die entfernt wurden.

Zwecks Abscheidung der Farbbase wurden 50 ccm Chloroform (säurefrei) hinzugefügt und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Das Chloroform nahm so leicht die erstere mit dunkel schmutzig-grüner Farbe auf. Man trennte die Chloroformschicht ab, wusch dieselbe mit Wasser und trocknete mit vorgewärmtem Natriumbicarbonat.

Die so vorbereitete Chloroformlösung der Base wurde alsdann mit einer Auflösung von 0,5 Pikrinsäure in 20 ccm Alkohol versetzt. Es trat Trübung und grünblaue Verfärbung ein.

Nach 24 Stunden zeigte die jetzt dunkelblaugrüne Lösung einen krystallinisch grünschwarzen Niederschlag. Um das Pikrat der Base in größerer Menge zu isolieren, wurde das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit 30 ccm Alkohol heiß aufgenommen und filtriert. Nach kurzem Stehen schieden sich bereits grünschwarze Kryställchen ab, die auf

Ton gewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wurden.

Das Pikrat[1]) bildet kleine, fast schwarze metallisch glänzende Kryställchen, die wenig von kaltem Wasser aufgenommen werden, dagegen in wäßrigem Alkohol mit grünblauer Farbe in Lösung gehen. Wird letztere mit Natriumcarbonat versetzt, so tritt Umschlag nach Gelb ein, auf Zusatz von Salzsäure tritt ein intensiv blaugrünes Farbsalz auf.

Wird das Piktrat zerrieben, so nimmt es stark elektrische Eigenschaften an. In der Capillare erhitzt, wurde kein scharfer Schmelzpunkt beobachtet. Bei etwa 120° trat Sinterung (Zersetzung) ein, über der freien Flamme erfolgte Verpuffung.

Um nachzuprüfen, ob auch ohne Zusatz von Dm-Aldehyd ein Pikrat aus dem Kamillenöl zu erhalten ist, welches sich vielleicht ähnlich verhalten könnte, wurde wie folgt verfahren:

5 g konz. Phosphorsäure, 40 g Eisessig und 5 g Kamillenöl wurden gemischt.

Nach 24 Stunden war das Reaktionsgemisch intensiv rotviolett geworden, verhielt sich demnach schon bezüglich der Farbe ganz anders als wie in der Reaktion mit Dm-Aldehyd. Im Schüttelzylinder auf 200 ccm mit Gazolin aufgefüllt und ausgeschüttelt, hinterblieben 13 ccm Säureschicht. Nach Wiederholung der Operation verblieben 7 ccm stark violette Säureschicht, die auf 100 ccm mit Wasser verdünnt und zweimal mit Petroläther ausgeschüttelt wurden.

Nach Neutralisieren mit Natriumbicarbonat nahm man die ausgeschiedenen dunklen Schmieren in Chloroform auf, wusch und trocknete die Chloroformlösung wie früher angegeben. — Nach Verjagen des Chloroforms verblieben etwa 0,8 g eines dunklen Lackes, der in erneuten Mengen Chloroform aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, weder die charakteristische blaugrüne Farbänderung noch ein festes Pikrat bilden ließ.

Zusammenfassung

1. Die blauen, aus ital. Absinthöl erhältlichen EM-Farbsalze sind nur zum Teil molekular dispers gelöst; sie unter-

[1]) Über weitere Eigenschaften und Analysen des Pikrats und auch anderer Salze wird später berichtet werden.

liegen leicht der Polymerisation bzw. Oxydation. Empfindlicher ist noch die entsprechende Farbbase.

Die kolloid gelösten Anteile ließen sich durch Versuche mittels Capillarpapier, im Cellophanschlauch und durch Diffusionsversuche an erstarrten Gelatinelösungen nachweisen.

2. Die direkte Bildung der Verbindung des Terpenchromogens aus blauem Kamillenöl und p-Dimethylaminobenzaldehyd in saurer Lösung konnte bewiesen werden. Die gewonnene Farbbase ließ sich in Form ihres Pikrates charakterisieren, das in alkoholischer Lösung grünblau, fest aber fast schwarz gefärbt ist.

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium der Usines de l'Allondon, La Plaine.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

Zur Kenntnis der durch Pyridin bewirkten Polymerisationsvorgänge

IV. Mitteilung:

Phenanthrenchinon, Pyridin und Fructose

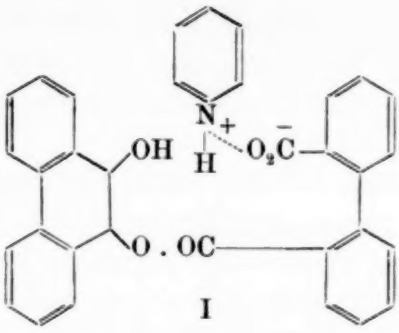
Von **Otto Diels** und **Wolfgang Ernst Thiele**

(Eingegangen am 15. Juli 1940)

Bei Untersuchungen, über die später im Zusammenhang berichtet werden soll, haben wir die Beobachtung gemacht, daß bei der Behandlung einer siedenden Lösung von Phenanthrenchinon in Pyridin mit Fructose in erheblicher Ausbeute eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{33}H_{23}O_5N$ entsteht. Wie diese Formel zeigt, enthält sie formal 2 Mol. Phenanthrenchinon, 1 Mol. Pyridin und 1 Mol. H_2O. Es erschien daher nach den Ergebnissen früherer Untersuchungen von O. Diels und R. Kassebart[1]) sowie von O. Diels und H. Preiß[2]) nicht ausgeschlossen, daß es sich dabei um ein pyridinhaltiges Zwischenprodukt eines Dimerisierungsvorganges des Phenanthrenchinons handelt, wie dies ja auch bei dem Übergang des p-Chinons in sein Trimeres festgestellt worden ist. Es hat sich indessen gezeigt, daß diese Vermutung nicht zutrifft. Vielmehr ist durch den Abbau der Verbindung $C_{33}H_{23}O_5N$ wie auch durch Vergleichssynthese einwandfrei festgestellt worden, daß ihr die Strukturformel I zukommt und daß sie demnach das Pyridin-Salz einer Diphen-(9,10-dioxy-phenanthren)-estersäure vorstellt.

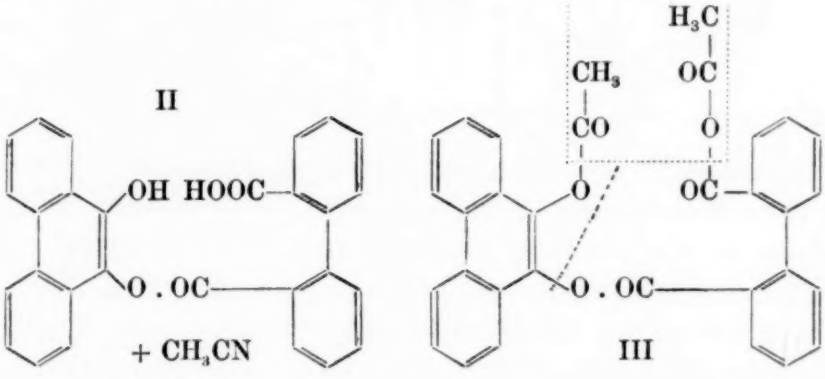
---

[1]) Liebigs Ann. Chem. **530**, 51 (1937); **536**, 78 (1938).
[2]) Liebigs Ann. Chem. **543**, 94 (1939).

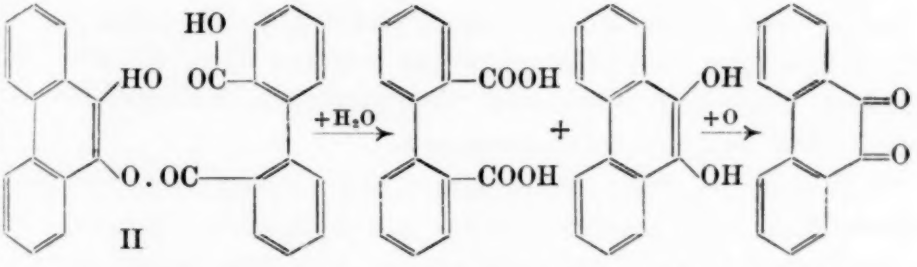


I

Die dem Pyridinsalz (I) entsprechende freie Estersäure läßt sich daraus durch Behandlung mit Ameisensäure oder durch vorsichtige Einwirkung von Ammoniak oder Alkali leicht gewinnen und in Form einer besonders gut krystallisierenden Acetonitril-Doppelverbindung (II) charakterisieren:



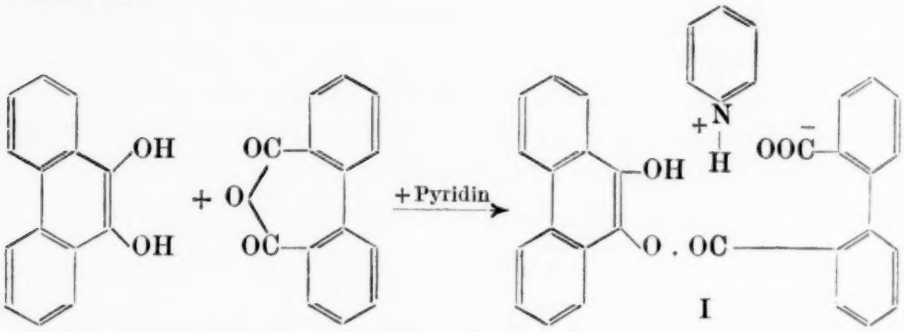
Bei der Acetylierung geht diese in eine Acetylverbindung (III) über, die sich thermisch spalten läßt. Als Spaltstücke haben sich Essigsäureanhydrid und Diphensäureanhydrid bequem fassen lassen, während es nicht gelungen ist, das dritte Spaltstück in reinem Zustand zu isolieren.



Die Einwirkung von Alkalien auf die Estersäure II führt bereits bei Zimmertemperatur zu ihrer glatten Spaltung in

Diphensäure und in eine alkalische Lösung von 9,10-Dioxyphenanthren, die aus der Luft mit Begierde Sauerstoff aufnimmt und die entsprechende Menge von Phenanthrenchinon abscheidet.

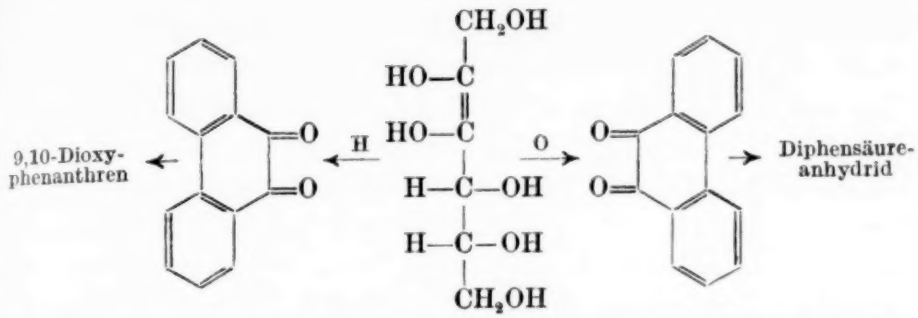
Schließlich wurde der experimentelle Beweis erbracht, daß umgekehrt beim kurzen Erwärmen der berechneten Mengen 9,10-Dioxy-phenanthren und Diphensäure-anhydrid in Pyridin das Pyridinsalz I in ausgezeichneter Ausbeute entsteht:



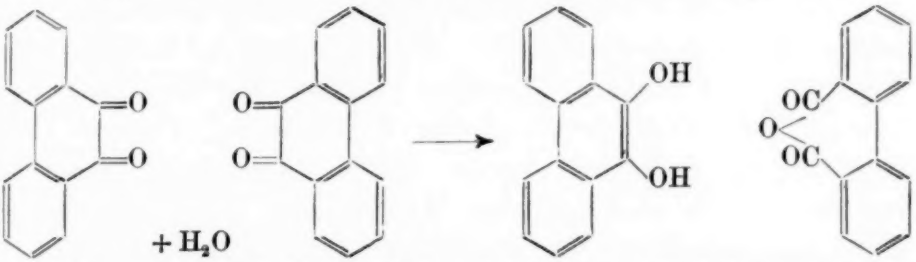
I

Während nach den mitgeteilten experimentellen Befunden an der Struktur des Pyridin-Salzes I keine Zweifel bestehen können, ist die Deutung des Reaktionsmechanismus bei seiner Entstehung nicht ganz einfach. Denn selbst wenn man annimmt, daß unter der Wirkung der Fructose eine Reduktion des Phenanthrenchinons zum 9,10-Dioxy-phenanthren stattfindet, so fehlt es zunächst an einer genügenden Erklärung für die Bildung des anderen Reaktionspartners Diphensäureanhydrid. Da außerdem mit Sicherheit experimentell festgestellt worden ist, daß Phenanthrenchinon auch bei viele Stunden fortgesetztem Sieden in wasserfreiem oder mit Wasser etwas verdünntem Pyridin nicht angegriffen wird und daß das Chinon auch beim Kochen mit Pyridin und Glucose nicht verändert wird, bleibt kaum etwas anderes übrig als die Annahme einer der Fructose eigentümlichen Redox-Wirkung gegenüber dem Phenanthrenchinon.

Vielleicht spielt dabei eine „Enol-Form" der Fructose eine Rolle, die möglicherweise einem Molekül Phenanthrenchinon den nötigen Wasserstoff für die Reduktion, einem zweiten den erforderlichen Sauerstoff für die Aufoxydation zum Diphensäure-anhydrid liefern könnte:



Man kann also im Endergebnis den ganzen Vorgang gewissermaßen als eine sich unter der Redox-Wirkung der Fructose abspielende Cannizzarosche Reaktion betrachten:



Die sich auf diese Weise bildenden Reaktionsprodukte verankern sich dann in Pyridinlösung — wie bei der Vergleichssynthese — zum Pyridinsalz I.

Die im vorstehenden mitgeteilten Beobachtungen scheinen uns von allgemeinerem Interesse zu sein und nach verschiedener Richtung Anregung zu experimenteller Forschung zu bieten. Wir haben daher die Fortführung der Untersuchung unter wesentlich erweiterten Gesichtspunkten in Angriff genommen und bitten, uns die ungestörte Bearbeitung der sich aus unseren Befunden ergebenden Fragen zu überlassen.

Beschreibung der Versuche

Pyridinsalz der Diphen-(9,10-dioxy-phenanthren-)estersäure (I)

Zu einer heißen Lösung von 40 g Phenanthrenchinon in 250 ccm Pyridin (pur.) fügt man 36 g Fructose hinzu. Dabei beobachtet man ein leichtes Aufschäumen und eine geringe Aufhellung der Lösungsfarbe. Die Mischung wird dann 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach dem Abkühlen die dunkelbraune Lösung in einem schräggestellten Erlenmeyer bei Zimmertemperatur langsam eingedunstet. Dabei scheiden sich

innerhalb von 10—14 Tagen 10—15 g orange gefärbte Krystalle ab, die aus unverändertem Phenanthrenchinon bestehen. Die abfiltrierte Lösung wird mit 1 Liter Äther durchgeschüttelt, wobei sich eine braune, nach Pyridin und Karamel riechende Schmiere abscheidet, aus der sich definierte Produkte nicht gewinnen lassen. Die von der Schmiere getrennte ätherische Lösung, die hellorange gefärbt ist, wird wiederum im schräggestellten Erlenmeyer soweit eingedunstet, bis eine zähflüssige, nach Pyridin riechende Lösung zurückbleibt, aus der sich nochmals orangegefärbte Krystalle von Phenanthrenchinon (2—3 g) abgeschieden haben. Von diesen wird abfiltriert, und das Filtrat mit etwa der gleichen Raummenge Acetonitril versetzt. Alsbald beginnt dann die Abscheidung hellgelblicher Krystalle, die nach 24 Stunden beendet ist. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen der Krystalle auf Ton 8—12 g. Zur völligen Reinigung wurde dieses Rohprodukt mehrmals aus der gerade ausreichenden Menge einer Mischung von Pyridin und Acetonitril (im Verhältnis 1 : 15) umkrystallisiert und auf diese Weise in nahezu farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 155° (u. Zers.) gewonnen.

5,022, 5,033 mg Subst.: 14,210, 14,210 mg CO_2, 2,070, 2,020 mg H_2O. — 3,307, 3,620 mg Subst.: 0,078, 0,087 ccm N (22,5°, 752 mm).

$C_{33}H_{23}O_5N$	Ber.	C 77,2	H 4,48	N 2,73
	Gef.	„ 77,16, 76,99	„ 4,61, 4,49	„ 2,70, 2,75

Überführung des Pyridinsalzes in die Acetonitril-Doppelverbindung der Estersäure (II)

Werden 6 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung fein zerrieben, mit 50 ccm 10%-iger Kalilauge gut durchgeschüttelt, so entsteht zunächst eine klare Lösung, aber bereits nach etwa 2—3 Sekunden scheidet sich ein dicker gelber Brei ab und macht sich der Geruch nach Pyridin bemerkbar. Nunmehr fügt man 60 ccm verdünnte Salzsäure hinzu, filtriert den hellrosa gefärbten Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton (5 g). Zur Analyse wurde das Rohprodukt mehrmals aus Acetonitril umkrystallisiert und bildet dann prächtige, farblose Prismen, die bei 134° (u. Zers.) schmelzen.

4,827, 4,621 mg Subst.: 13,440, 12,850 mg CO_2, 1,890, 1,830 mg H_2O. — 3,118, 3,217 mg Subst.: 0,077, 0,082 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{30}H_{21}O_5N$ (= $C_{28}H_{18}O_5 + CH_3CN$)

Ber.	C 75,8	H 4,43	N 2,94
Gef.	„ 75,93, 75,83	„ 4,38, 4,43	„ 2,83, 2,92

Acetylierung der Estersäure zur Verbindung III

2 g Estersäure (II) werden mit 2,5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbt sich dabei gelblich und nach dem Abkühlen scheiden sich aus ihr langsam farblose Krystalle ab. Zur Analyse wurden sie aus Acetonitril umkrystallisiert und schmelzen dann bei 155°.

4,380, 4,180 mg Subst.: 11,860, 11,305 mg CO_2, 1,825, 1,705 mg H_2O.

$C_{32}H_{22}O_7$	Ber. C 74,1	H 4,3	
	Gef. „ 73,85, 73,76	„ 4,66, 4,56	

Thermische Zersetzung des Acetylierungsproduktes (III)

Abspaltung von Diphensäure-anhydrid

Erhitzt man das Acetylierungsprodukt (III) vorsichtig über seinen Schmelzpunkt, so siedet Essigsäureanhydrid heraus, und die Schmelze nimmt eine dunkelgrüne Farbe an. Wird das nach dem Erkalten glasig erstarrte Produkt mit heißem Acetonitril in Lösung gebracht, so erhält man beim Abkühlen farblose, lange prismatische Nadeln, die zur Analyse mehrmals aus Acetonitril umkrystallisiert wurden und bei 222—224° schmelzen.

3,790, 4,665 mg Subst.: 10,390, 12,795 mg CO_2, 1,295, 1,565 mg H_2O.

$C_{14}H_8O_3$	Ber. C 75,0	H 3,6	
	Gef. „ 74,77, 74,80	„ 3,82, 3,75	

Einwirkung von Ammoniak auf das Acetylierungsprodukt III

Werden 5 g des Acetylierungsproduktes (III) mit 30 ccm konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung in einem verschlossenen Kölbchen kräftig geschüttelt, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine Erwärmung sowie eine grünlich-gelbe Färbung des Bodenkörpers. Nach mehrstündigem Schütteln wird vom Ungelösten abfiltriert, das gelbe Rohprodukt auf Ton getrocknet und mit Benzol durchgeschüttelt, wobei ein Teil mit gelber

Farbe in Lösung geht und ein fast farbloser Rückstand hinterbleibt. Die gelbe Lösung gibt beim Eindunsten eine geringe Menge von Phenanthrenchinon. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure verrieben und geht dabei in ein graues Krystallpulver über, das mehrmals aus Acetonitril umkrystallisiert, die prächtigen und charakteristischen Krystalle der Estersäure (II) liefert. Der Mischschmelzpunkt mit dieser und der Schmelzpunkt der Substanz werden beide bei 134° (u. Zers.) gefunden.

Einwirkung von Ammoniak auf die Estersäure (II)

5 g fein pulverisierte Estersäure (II) werden mit 30 ccm konzentriertem wäßrigen Ammoniak einige Stunden geschüttelt. Man beobachtet dabei sofort nach dem Übergießen mit Ammoniak das Auftreten einer grünlich-gelben Färbung und ein Zusammenbacken der Substanz. Später verwandelt sich das Produkt während des Schüttelns in einen körnig-krystallinen, schwefelgelben Körper, der abfiltriert wird, während man das Filtrat an der Luft sich selbst überläßt. Aus dem letzteren scheiden sich dabei von der Oberfläche her gelbe Flocken aus, die aus Phenanthrenchinon bestehen, während die Lösung eine grünlich-blaue Farbe annimmt. Der abfiltrierte schwefelgelbe Körper enthält noch etwas Phenanthrenchinon, wird davon durch Schütteln mit Benzol befreit, ist dann nahezu farblos und wiegt 4 g. Die ganze Menge wird mit 50 ccm wasserfreier Ameisensäure übergossen und gibt dann 3,3 g eines grau gefärbten Produktes, das nach Sintern von 140° an bei etwa 180° klar schmilzt. Werden 1,2 g dieser Substanz mit sehr verd. Kalilauge (50 ccm Wasser und 1 ccm 50%-iger Kalilauge) geschüttelt, so entsteht eine klare, olivgrüne Lösung, die in einer flachen Schale an der Luft sich selbst überlassen wird. Die Lösung färbt sich zunächst grünlich-blau, dann beginnt die Abscheidung gelber Massen von der Oberfläche her und schließlich entfärbt sich die Lösung nach einigen Tagen völlig. Die gelbe Abscheidung (0,5 g) besteht aus Phenanthrenchinon. Die farblose Mutterlauge, im Vakuum über Chlorcalcium eingedunstet, ergibt farblose Krystalle in einer Menge von 1,6 g, die bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure 0,8 g Diphensäure liefern.

Spaltung der Estersäure (II) durch Kalilauge

Beim Schütteln von 5 g Estersäure mit 5—6 ccm 50%-iger Kalilauge tritt vorübergehend fast vollständige Lösung ein, aus der sich aber sehr bald hellgelbliche Krystallnädelchen abscheiden. Man fügt dann 180 ccm Wasser unter kräftigem Schütteln hinzu, wobei eine klare, dunkelolivgrüne Lösung entsteht. Wird diese einige Tage offen in einer flachen Schale sich selbst überlassen, so beginnt sofort die Ausscheidung gelber Häute von der Oberfläche her. Sie bestehen aus Phenanthrenchinon, dessen Menge 1,7 g beträgt. Die schließlich völlig entfärbte und eingedunstete Mutterlauge hinterläßt 5 g hellgraue Krystalle, die bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure in Diphensäure übergehen.

Bildung von Diphensäure-anhydrid beim Erhitzen des Pyridinsalzes (I) mit Essigsäureanhydrid

5 g des Pyridinsalzes (I) werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die nach dieser Zeit etwas gelbliche Lösung wird dann nach dem Erkalten in ungefähr 50 ccm Wasser eingetragen, wobei sich nach einiger Zeit unter Erwärmung eine ölige Substanz abscheidet, die bei der Behandlung mit Acetonitril krystallinisch wird und beim Umkrystallisieren aus siedendem Essigsäureanhydrid in schönen Nadeln vom Schmelzp. 223° erhalten wird. Sie ist identisch mit Diphensäureanhydrid.

4,320 mg Subst.: 11,900 mg CO_2, 1,510 mg H_2O.

$C_{14}H_8O_3$ Ber. C 75,00 H 3,57 Gef. C 75,13 H 3,91

Synthese des Pyridinsalzes I

Beim Aufkochen von 0,55 Diphensäure-anhydrid mit 0,52 g Phenanthren-hydrochinon in 5 ccm Pyridin entsteht eine hellorange gefärbte Lösung, die noch heiß mit so viel Wasser versetzt wird, daß gerade noch die entstehende Trübung verschwindet. Beim Abkühlen beginnen sich dann bald gelbliche Krystalle auszuscheiden (0,86 g), die, mehrmals aus einem Acetonitril–Pyridin-Gemisch (15:1) umkrystallisiert, bei 155° (u. Zers.) schmelzen. Die so gewonnene Substanz zeigt mit dem auf anderem Wege hergestellten Pyridinsalz (I) keine

Schmelzpunktsdepression, und auch die daraus dargestellte Estersäure (II) vom Schmelzp. 134° (u. Zers.) zeigt keine Schmelzpunktsdepression mit der auf anderem Wege gewonnenen.

Phenanthrenchinon und Pyridin

Beim Erhitzen von 40 g Phenanthrenchinon mit 250 ccm Pyridin (pur.) während 12 resp. 96 Stunden unter Rückfluß zum Sieden konnte nicht die geringste Veränderung der beiden Komponenten festgestellt werden.

Phenanthrenchinon, Glucose und Pyridin

Auch der Versuch, eine Reaktion zwischen Phenanthrenchinon, Glucose und Pyridin herbeizuführen, schlug fehl. Alle 3 Ausgangsstoffe wurden nach 12- und mehrstündigem Kochen unverändert zurückerhalten.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

Phenanthridin u. Acetylen-dicarbonsäureester

34. Mitteilung über Dien-Synthesen

Von **Otto Diels** und **Wolfgang Ernst Thiele**

(Eingegangen am 15. Juli 1940)

Die bei der Reaktion zwischen dem Dimethylester der Acetylendicarbonsäure und den heterocyclischen Basen Pyridin[1]), Chinolin[2]), Chinaldin[3]), Isochinolin[4]), α-Picolin[5]), Stilbazol[6]) und Acridin[7]) gewonnenen Ergebnisse ließen eine Untersuchung seines Verhaltens gegen Phenanthridin zur Vervollständigung des Reaktionsbildes wünschenswert erscheinen. Dabei wurden die bei den erwähnten Untersuchungen in bezug auf die Bildung von „labilen" und „stabilen" Addukten gemachten Beobachtungen in typischer Weise bestätigt, außerdem aber wurde noch eine Reihe von Nebenreaktionen — wie beim Acridin — festgestellt und zum Teil aufgeklärt.

Phenanthridin bildet mit 2 Mol. Acetylenester ein „labiles" Addukt, das nach den beim Pyridin erbrachten Beweisen[8]) Strukturformel I besitzt:

---

[1]) O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **498**, 16 (1932); **505**, 103 (1933); **510**, 87 (1934).

[2]) O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **498**, 30 (1932); **510**, 103 (1934).

[3]) O. Diels u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **498**, 32 (1932); **510**, 106 (1933); **519**, 140 (1935).

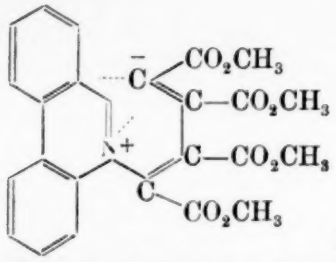
[4]) O. Diels u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **498**, 31 (1932); **525**, 73 (1936).

[5]) O. Diels u. H. Pistor, Liebigs Ann. Chem. **530**, 87 (1937).

[6]) O. Diels u. F. Möller, Liebigs Ann. Chem. **516**, 45 (1935).

[7]) O. Diels u. W. E. Thiele, Liebigs Ann. Chem. **543**, 79 (1939).

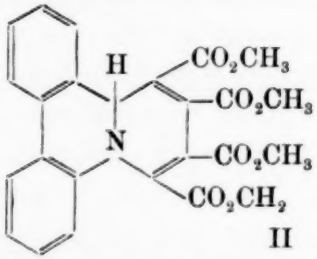
[8]) O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **510**, 91 (1934).



I

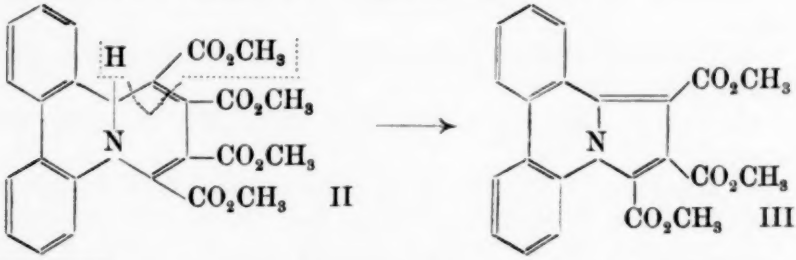
Eine bereits früher beobachtete Gesetzmäßigkeit, daß die „Stabilisierung" der „labilen" Addukte mit Zunahme der Ringanzahl schwieriger vonstatten geht, wurde auch bei dem „labilen" Addukt des Phenanthridins festgestellt. Bei dieser Base gelingt sogar die Umlagerung zum „stabilen" Addukt nur auf einem Umweg: Die „labilen" Addukte vermögen, wie beim Acridin gefunden wurde, heterocyclische Basen wie Pyridin, Chinolin und Isochinolin[1]) anzulagern. Wird nun eine solche Anlagerungsverbindung des „labilen" Phenanthridin-adduktes mit Chinolin durch Kochen mit Alkohol gespalten, so bildet sich glatt das „stabile" Addukt, während beim Verkochen der entsprechenden Anlagerungsverbindung des Acridins aus strukturellen Gründen das „labile" Addukt zurückgebildet wird.

Das „stabile" Addukt des Phenanthridins (II):



II

ist als Dibenz-chinolizin-tetracarbonsäure-tetramethylester aufzufassen, wie unter anderem aus dem leichten Übergang in das entsprechende Derivat des Dibenz-indolizins (III) — unter Aboxydation von Oxalsäure — hervorgeht:



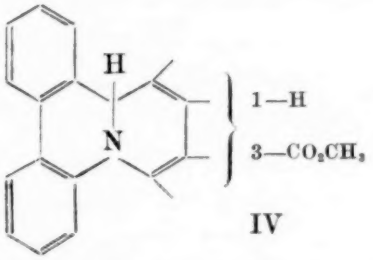
II III

[1]) O. Diels u. W. E. Thiele, Liebigs Ann. Chem. **543**, 83 (1939).

Derselbe Dibenz-indolizin-tricarbonsäure-trimethylester (III) wird auch direkt als Nebenprodukt bei der Bildung des „labilen" Adduktes erhalten, wenn man die beiden Komponenten Phenanthridin und Acetylenester ohne besondere Vorsicht aufeinander einwirken läßt.

Ein weiteres Nebenprodukt (VII) bei der Darstellung des „labilen" Adduktes hat die gleiche Summenformel $C_{25}H_{21}O_8N$ wie dieses und das „stabile" Addukt, entsteht aber nur in untergeordneten Mengen und wurde daher nicht näher untersucht.

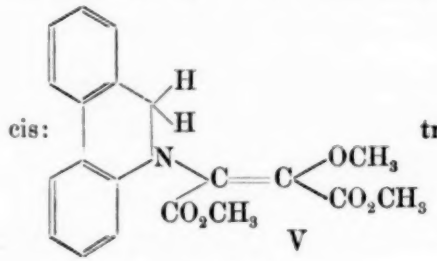
Bei der Einwirkung von heißer, konz. Schwefelsäure auf das „labile" Addukt entsteht eine orange gefärbte Verbindung von der Zusammensetzung $C_{23}H_{19}O_6N$ und der Struktur eines Dibenz-chinolizin-tricarbonsäure-trimethylesters (IV):



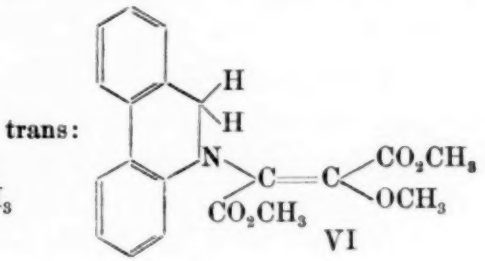
IV

Seine Bildung ist wohl so zu deuten, daß das „labile" Addukt durch die Einwirkung der heißen, konz. Schwefelsäure zunächst zur Verbindung II „stabilisiert" und dann gleichzeitig an einer Carbmethoxy-gruppe verseift und decarboxyliert wird.

Einen etwas anderen Verlauf nimmt die Reaktion zwischen Phenanthridin und Acetylenester bei Gegenwart von Methylalkohol. Man erhält dabei Umsetzungsprodukte, die 1 Mol. Phenanthridin, 1 Mol. Acetylen-dicarbonsäure-ester und 1 Mol. Methylalkohol enthalten. In der Hauptsache sind es 2 Verbindungen, die miteinander isomer sind, sich ineinander überführen lassen und wohl im Verhältnis von cis- und trans-Isomeren (V und VI) zueinander stehen:

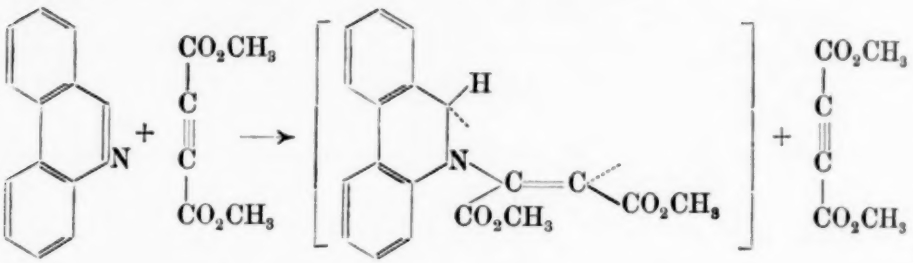


V

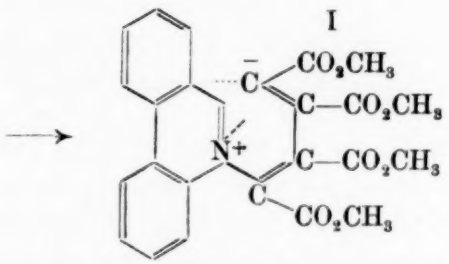


VI

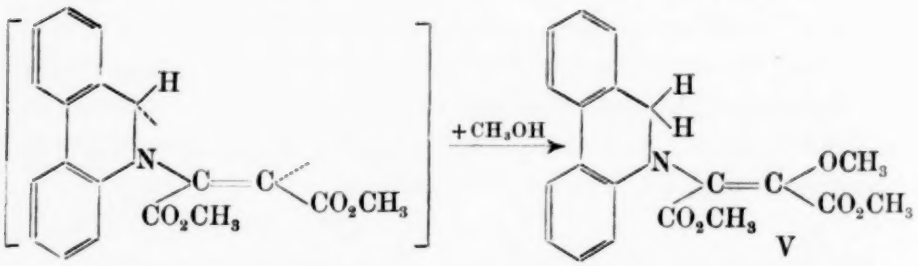
Die Bildung der cis-Verbindungen kann man sich folgendermaßen vorstellen: Wie sämtliche früheren Untersuchungen über das Verhalten der Heterocyclen zu Acetylenester gezeigt haben, ist bei diesen die Neigung ausgeprägt, den Acetylenester zunächst am Ring-Stickstoffatom zu verankern, wobei die vom Stickstoff zum Ringkohlenstoff führende Doppelbindung aufgerichtet wird. Wird nun bei dieser Reaktion ein indifferentes Lösungsmittel verwendet, so macht sich die Neigung der Heterocyclen zur Dimerisierung des Acetylenesters geltend und es kommt zur Bildung der „labilen" Addukte:



I



Ist nun aber ein „aktives" Lösungsmittel — wie Methylalkohol — vorhanden, das sich an die Zwischenverbindung anzulagern vermag, so entsteht die cis-Verbindung (V):



V

Bereits am Acridin[1]) wurde beobachtet, daß auch dort die Neigung besteht, nur 1 Mol. Acetylenester am Stickstoffatom des heterocyclischen Systems zu verankern.

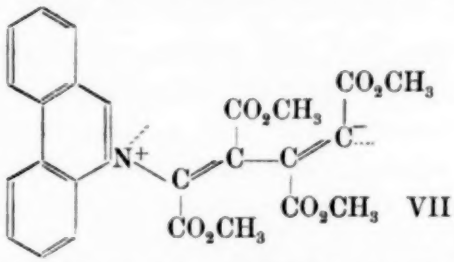
---

[1]) O. Diels u. W. E. Thiele, Liebigs Ann. Chem. **543**, 80 (1939).

Wenn im Gegensatz zu diesen Erfahrungen beim Pyridin ein anderer Reaktionsverlauf zwischen Base, Acetylenester und Methylalkohol[1]) beobachtet worden ist, so läßt sich dies dadurch erklären, daß die di- und auch polymerisierende Wirkung dieser Base[2]) viel stärker ist als die anderer, insbesondere mehrgliedriger heterocyclischer Ringsysteme. Beim Pyridin ist also die Dimerisation die schnellere Reaktion und die Anlagerung des Methylalkohols setzt erst ein, nachdem bereits eine Kette aus zwei Acetylenestermolekülen mit Pyridin verankert ist.

Die der cis-Verbindung entsprechende trans-Verbindung (VI) wird entweder durch thermische Umlagerung aus dieser, oder bei der Zugabe von Methylalkohol zu den Mutterlaugen von der Darstellung des „labilen" Adduktes gewonnen. Daß hierbei die trans- und nicht die cis-Verbindung gebildet wird, ist nicht überraschend, da die Bildung des „labilen" Adduktes stets mit einer heftigen Wärmeentwicklung verbunden ist.

Vielleicht ist auch das oben erwähnte, bei der Bildung des „labilen" Adduktes entstehende Nebenprodukt (VII) als eine trans-Verbindung folgender Konstitution anzusehen:

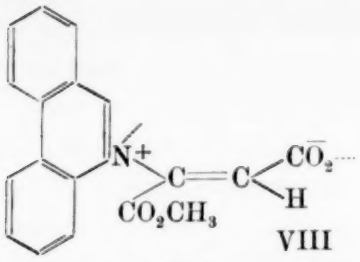


VII

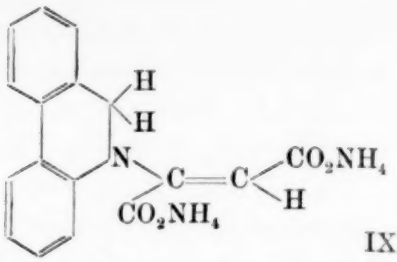
Bei der Darstellung der cis-Verbindung bildet sich endlich noch in untergeordneten Mengen eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}O_4N$. Sie ist in Wasser verhältnismäßig leicht löslich, hat nach ihrer Abscheidung aus der wäßrigen Lösung die Zusammensetzung $C_{18}H_{13}O_4N.H_2O$ und reagiert unter lebhafter Wärmeentwicklung mit Basen wie konz. Ammoniak oder Kalilauge. Vermutlich hat man ihr Struktur VIII und dem mit Ammoniak sich leicht bildenden Diammoniumsalz Struktur IX beizulegen:

[1]) O. Diels u. R. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **513**, 129 (1934).

[2]) O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **498**, 24 (1932); **510**, 97 (1934).



VIII



IX

Eine nähere Untersuchung konnte wegen der geringen Menge, in der die Verbindung anfällt, nicht durchgeführt werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

1. „Labiles" Phenanthridin-Addukt (I) (Schmp. 280° u. Zers.)

Zu einer Aufschlämmung von 71,6 g Phenanthridin in 140 ccm Benzol fügt man 96 ccm Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester hinzu und verbindet das Reaktionsgefäß mit einem Rückflußkühler. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst gelb und dann braun, das Phenanthridin geht unter Erwärmung in Lösung, das Benzol gerät dabei auf kurze Zeit ins Sieden und es beginnt die Abscheidung feiner gelber Krystallnadeln. Zu ihrer völligen Abscheidung überläßt man das Reaktionsgemisch noch einen Tag sich selbst, saugt dann die gelben Krystalle ab und trocknet sie nach kurzem Auswaschen mit Benzol durch Abpressen auf Ton. — Ausbeute: 110 g. Die Substanz, die in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist, wurde zur Analyse aus viel Acetonitril umkrystallisiert und schmilzt dann bei 280° (u. Zers.).

4,245 mg Subst.: 10,095 mg CO_2, 1,745 mg H_2O. — 3,995 mg Subst.: 0,1103 ccm N (722 mm, 23°). — 4,250 mg Subst.: 8,480 mg AgJ.

$C_{25}H_{21}O_8N$	Ber.	C 64,7	H 4,52	N 3,02	OCH_3 26,8
	Gef.	„ 64,86	„ 4,59	„ 3,02	„ 26,4

2. Nebenprodukte bei der Darstellung des „labilen" Adduktes

Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des „labilen" Adduktes lassen sich, je nachdem, welches Lösungsmittel verwendet wurde, noch mehrere andere Verbindungen isolieren.

a) Bei der Verwendung von Äther oder Acetonitril als Lösungsmittel erhält man beim Eindunsten der Mutterlauge

ein gelblich gefärbtes Produkt, das beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus Acetonitril farblos wird, bei 224° schmilzt und als Dibenz-indolizin-tricarbonsäure-trimethyl-ester (III) aufzufassen ist.

4,245 mg Subst.: 10,450 mg CO_2, 1,750 mg H_2O. — 4,800 mg Subst.: 0,1666 ccm N (23°, 714 mm). — 4,660 mg Subst.: 8,290 mg AgJ.

$C_{23}H_{17}O_6N$	Ber.	C 67,6	H 4,35	N 3,58	OCH_3 23,8
	Gef.	„ 67,14	„ 4,61	„ 3,76	„ 23,50

b) Beim Arbeiten in Benzol, Essigester oder ohne Lösungsmittel gewinnt man nach dem Eindunsten der Mutterlaugen eine grünlich-gelbe Verbindung (VII), die zur Analyse aus Acetonitril umkrystallisiert wurde und bei 196° (u. Zers.) schmilzt.

4,300 mg Subst.: 10,175 mg CO_2, 1,840 mg H_2O. — 5,630 mg Subst.: 0,1690 ccm N (21°, 714 mm). — 4,120 mg Subst.: 8,140 mg AgJ.

$C_{25}H_{21}O_8N$	Ber.	C 64,7	H 4,52	N 3,02	OCH_3 26,8
	Gef.	„ 64,53	„ 4,78	„ 3,27	„ 26,1

c) Behandelt man die aus einem Ansatz mit Essigester stammende eingedunstete Mutterlauge mit Methylalkohol, so erhält man daraus farblose Krystalle (VI), die bei 150° schmelzen. Sie wurden zur Analyse aus Acetonitril umkrystallisiert.

4,145 mg Subst.: 10,360 mg CO_2, 2,090 mg H_2O. — 5,055 mg Subst.: 0,2009 ccm N (21,5°, 708 mm). — 4,340 mg Subst.: 8,550 mg AgJ.

$C_{20}H_{19}O_5N$	Ber.	C 68,1	H 5,4	N 4,0	OCH_3 26,3
	Gef.	„ 68,17	„ 5,64	„ 4,29	„ 26,03

3. „Stabiles" Phenanthridin-Addukt (II) (Schmp. 245° u. Zers.)

Es ist bemerkenswert, daß die Stabilisierung des „labilen" Adduktes im Gegensatz zu den früher bei den einfacheren Heterocyclen gemachten Beobachtungen nur schwierig verläuft. Dies liegt vor allem daran, daß bei der Behandlung des „labilen" Adduktes mit Säuren zur Hauptsache keine Umlagerung, sondern ein anderer Reaktionsverlauf stattfindet. Die Stabilisierung des „labilen" Adduktes gelingt indessen auf Grund der Beobachtung, daß sich dieses ebenso wie das entsprechende Acridin-Addukt mit siedendem Chinolin zu einer orangegelben Substanz verbindet, die beim Kochen mit Alkohol in Chinolin und in „stabiles" Addukt — das dem Dibenz-chinolizintypus angehört — aufgespalten wird. Zur Analyse wurde das Produkt

aus Acetonitril umkrystallisiert und schmilzt bei 245° (u. Zers.). Es bildet schöne, rote, rautenförmig begrenzte Krystalle, die Dichroismus zeigen.

4,070 mg Subst.: 9,645 mg CO_2, 1,610 mg H_2O. — 4,520 mg Subst.: 0,1470 ccm N (25°, 716 mm). — 4,610 mg Subst.: 9,180 mg AgJ.

$C_{25}H_{21}O_6N$	Ber.	C 64,7	H 4,52	N 3,02	OCH_3 26,8
	Gef.	„ 64,63	„ 4,42	„ 3,50	„ 26,31

Auch durch vorsichtiges Schmelzen läßt sich das „labile" Addukt, wenn auch in schlechter Ausbeute, in das „stabile" umwandeln.

4. Überführung des „stabilen" Adduktes (II) in die entsprechende Indolizin-Verbindung (III)

Fügt man zu einer warmen Aufschlämmung von 9 g des „stabilen" Adduktes in 18 ccm Eisessig tropfenweise eine heiße Lösung von 2,5 g Natrium-bichromat in 5 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser hinzu, so tritt beim Eintropfen jedesmal eine Reaktion ein, die mit einem Aufsieden der Flüssigkeit verbunden ist. Nach Vermischung der beiden Lösungen trägt man das Reaktionsgemisch in 50 ccm heißes Wasser ein und saugt die ausgefallenen Krystalle ab. Sie sind identisch mit dem bereits beschriebenen Dibenz-indolin-tricarbonsäure-trimethylester (III).

5. Übergang des „labilen" Adduktes in die Verbindung $C_{23}H_{19}O_6N$ (IV)

Dibenz-chinolin-tricarbonsäure-trimethylester

Werden 20 g „labiles" Addukt mit 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, so tritt alsbald Lösung ein unter blutroter Färbung, und bei weiterer Erwärmung beobachtet man Gasentwicklung. Sobald diese begonnen hat, wird vorsichtig noch 5 Minuten weiter erwärmt, wobei die Farbe der Lösung mehr ins bräunliche übergeht. Die Reaktionsflüssigkeit wird dann in 1 Liter destilliertes Wasser unter Umrühren eingetragen, wobei sich sofort eine orange gefärbte Substanz abscheidet, die nach dem Erkalten der wäßrigen Lösung abfiltriert, auf Ton abgepreßt und nach 24 Stunden mit wenig Acetonitril behandelt wird. Hierbei erhält man eine blutrote

Lösung, die beim langsamen Eindunsten orange gefärbte Krystalle abscheidet. Sie wurden zur Analyse noch mehrmals aus sehr wenig siedendem Acetonitril und schließlich noch einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert und bilden dann prachtvolle, an den Enden schräg begrenzte Prismen von hell-oranger Farbe, die bei 184° schmelzen. Sie stellen einen Dibenzchinolizin-tricarbonsäure-trimethylester vor.

4,650 mg Subst.: 11,620 mg CO_2, 2,120 mg H_2O. — 2,585 mg Subst.: 0,060 ccm N (27°, 747 mm). — 3,151 mg Subst.: 5,455 mg AgJ.

$C_{23}H_{19}O_6N$	Ber.	C 68,2	H 4,70	N 3,46	OCH_3 22,9
	Gef.	„ 68,19	„ 5,10	„ 3,46	„ 22,88

6. Umsetzung von Phenanthridin mit Acetylenester in Methylalkohol

a) Werden 17,9 g Phenanthridin mit einem Gemisch von 12 ccm Acetylenester mit 24 ccm Methylalkohol übergossen, so entsteht unter Erwärmung bis auf etwa 50° eine klare Lösung, die nach dem Abkühlen mit 100 ccm Methylalkohol versetzt wird, wobei sofort eine Krystallausscheidung beginnt. Die Reaktionsmasse wird 48 Stunden bei 0° sich selbst überlassen und ergibt dann 18,5 g einer gelben Substanz (V), die zur Analyse mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde und bei 108° schmilzt. Sie ist isomer mit der Verbindung VI.

4,225 mg Subst.: 10,655 mg CO_2, 2,125 mg H_2O. — 4,180 mg Subst.: 0,1813 ccm N (26°, 716 mm). — 4,370 mg Subst.: 8,740 mg AgJ.

$C_{20}H_{19}O_5N$	Ber.	C 68,2	H 5,4	N 4,0	OCH_3 26,3
	Gef.	„ 68,78	„ 5,62	„ 4,05	„ 26,42

b) Beim Abdunsten der Mutterlauge von der bei 108° schmelzenden Substanz erhält man 3,4 g einer nahezu farblosen Verbindung (VIII), die zu Analyse aus Methylalkohol, in der sie ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert wurde und dann bei 181° (u. Zers.) schmilzt.

4,185 mg Subst.: 10,775 mg CO_2, 1,600 mg H_2O. — 5,150 mg Subst.: 0,2205 ccm N (22°, 714 mm). — 4,510 mg Subst.: 3,520 mg AgJ.

$C_{18}H_{13}O_4N$	Ber.	C 70,4	H 4,2	N 4,6	OCH_3 10,1
	Gef.	„ 70,22	„ 4,27	„ 4,65	„ 10,13

c) Die Verbindung VIII läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Sie schmilzt dann bei 149° u. Zers. und ergab bei der Analyse folgende Werte:

4,905 mg Subst.: 11,915 mg CO_2, 2,120 mg H_2O. — 2,922 mg Subst.: 0,111 ccm N (17,5°, 759 mm). — 3,630 mg Subst.: 2,695 mg AgJ.

$C_{18}H_{13}O_4N.H_2O$	Ber.	C 66,5	H 4,62	N 4,32	OCH_3	9,6
	Gef.	„ 66,24	„ 4,82	„ 4,46	„	9,81

d) Fügt man zur Verbindung VIII tropfenweise eine wäßrige konz. Lösung von Ammoniak hinzu, so löst sie sich unter Erwärmung und Gelbfärbung und nach einiger Zeit krystallisieren feine, gelbliche Krystallnadeln aus. Sie schmelzen bei 170° u. Zers.

5,159 mg Subst.: 11,810 mg CO_2, 2,470 mg H_2O. — 2,701 mg Subst.: 0,351 ccm N (21,5°, 759 mm).

$C_{17}H_{19}O_4N_3$	Ber.	C 63,2	H 5,6	N 12,5
	Gef.	„ 62,43	„ 5,36	„ 15,0

7. Umlagerung der Verbindung V in VI

Die Verbindung V und VI sind miteinander isomer, wie nicht bloß aus dem Ergebnis der Analyse, sondern vor allem auch daraus hervorgeht, daß sich V in VI leicht überführen läßt. Dies gelingt durch kurzes Sieden, wobei sich die Schmelze braun färbt und unter Entweichen von etwas Acetylenester eine geringe Zersetzung eintritt. Wird dann nach dem Erkalten die erstarrte Schmelze in siedendem Acetonitril gelöst, so erhält man große sechseckige begrenzte, farblose Krystalle, die mit VI identisch sind.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr. I

Von **Robert Schwarz** und **Dietrich Pflugmacher**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1940)

Wie wir vor einiger Zeit gezeigt haben[1]), entstehen durch Umsetzung von Siliciumtetrachloriddampf in einem Silitstabbeheizten „Abschreckrohr" in verhältnismäßig glatter Reaktion und guter Ausbeute die homologen Siliciumchloride bis hinauf zum $Si_{10}Cl_{22}$.

Dies Ergebnis legte den Gedanken nahe, die Apparatur auch für pyrogene Synthesen in der organischen Chemie zu verwenden. Da der Reaktionsmechanismus bei der Entstehung der höheren Siliciumchloride nur so zu deuten ist, daß intermediär freie Radikale wie $SiCl_2$ oder $SiCl_3$ aus dem $SiCl_4$ entstehen, die sich dann zu Ketten zusammenlagern, konnte angenommen werden, daß auch einfache Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle und ähnliche Verbindungen unter Kondensation zu neuen höheren Kohlenwasserstoffen umgeformt werden würden.

Allgemein bekannt sind pyrogene Synthesen mit Acetylen als Ausgangsmaterial. Dieses wird beim Durchleiten durch glühende Röhren aus Porzellan oder Metall mit oder ohne Kontaktmassen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Styrol, Naphthalin, Diphenyl usw. umgesetzt. Die ersten grundlegenden Studien auf diesem Gebiet stellte Berthelot[2]) an.

---

[1]) R. Schwarz u. H. Meckbach, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 241 (1937).

[2]) Berthelot, Compt. rend. **111**, 471 (1890); Jahresber. über die Fortschritte d. Chemie **1866**, 516; Ann. chim. phys. [4] **9**, 446, 469 (1866); **12**, 54, 64 (1867); Liebigs Ann. Chem. **139**, 273 (1866).

Eine besonders eingehende Arbeit wurde später von R. Meyer[1]) durchgeführt. Er verwendete eine aus zwei vertikalen Röhren bestehende Apparatur, die elektrisch auf Temperaturen von 650—800° geheizt wurde, und konnte über 30 aromatische und heterocyclische Verbindungen aus Acetylen allein und in Mischung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gewinnen. Die Teerausbeute betrug im günstigsten Fall 60% vom Gewicht des Acetylens. Die Menge des gewonnenen Benzols schätzte er auf ein Fünftel des Teergewichtes. Die übrigen Verbindungen, insbesondere Toluol, traten mengenmäßig gegen Benzol und Naphthalin sehr zurück. Von weiteren auf diesem Gebiet liegenden Arbeiten seien kurz erwähnt die von N. Zelinsky[2]), der die Heizröhren mit Aktivkohle füllte, die von Ika und Ogawa[3]), die als Katalysatoren Kaolin und Holzkohle verwendeten, und das Patentverfahren der I. G.[4]), welches ein Acetylen–Äthylen-Gemisch unter einem Druck von 50 Atm. bei einer Temperatur von 400° umsetzt und dabei Benzol, Toluol und Butylen gewinnt.

Die Versuchsanordnungen aller soeben genannten Autoren machten es unvermeidlich, daß in den heißen Röhren nicht nur das Acetylen, sondern auch dessen Kondensationsprodukte der Hitze ausgesetzt und damit weiteren Reaktionsmöglichkeiten unterworfen waren. Als eine möglicherweise das Endergebnis in qualitativer und quantitativer Hinsicht stark beeinflussende Abwandlung des Verfahrens war die Benutzung unseres Abschreckrohres anzusehen. In ihm werden die primären Produkte der pyrogenen Kondensation einer weiteren thermischen Einwirkung durch das Abschrecken an der stark gekühlten Wand entzogen.

Wir begannen unsere Versuche mit Acetylen, um vergleichende Betrachtungen mit den Ergebnissen der genannten Autoren anstellen zu können und dehnten sie später auf gemischte Systeme, insbesondere mit Halogenalkylen aus.

---

[1]) R. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1609 (1912); **46**, 3183 (1913); **47**, 2765 (1914); **50**, 422 (1917); **51**, 1571 (1918); **53**, 1261 (1920).

[2]) N. Zelinsky, C. **1923**, I, 1170; Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 264 (1924); Compt. rend. **177**, 882—885 (1924).

[3]) Iki u. Ogawa, C. **1927**, I, 1470.

[4]) Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation **1935**, I, 220.

Die Apparatur

Nach einigen Vorversuchen erwies es sich als zweckmäßig, unsere bei den Siliciumversuchen verwendete auf die Angaben von A. Stähler zurückgehende Apparatur in mehrfacher Hinsicht abzuändern, um eine Verbesserung hinsichtlich der Gasdichtigkeit, der leichteren Auswechselbarkeit des Silitstabes und der Temperaturkontrolle zu erzielen. Das von uns für die vorliegende Arbeit konstruierte Gerät hat folgende in Abb. 1 schematisch dargestellte Bauart. Der Silitstab S von 45 cm Gesamtlänge erhält seine Stromzuführung durch zwei mit Kupferbacken versehene auf die verdickten Enden des Silitstabes aufgeschobenen Messingstäbe Z_1 und Z_2. Der doppelwandige, wasserdurchflossene Kühlmantel M von 28 cm Länge besteht aus Kupfer und besitzt an seinen Enden Gewinde, auf die die Kappen K_1 und K_2, die ebenfalls aus Kupfer bestehen, gasdicht aufgeschraubt werden können. Diese Kappen tragen ein Ansatzrohr R_1 und R_2, die in einem Normalschliff auslaufen und zum Anschluß an die Glasteile der Apparatur dienen. Die gasdichte Durchführung der Stromzuleitungsstäbe erfolgt am Ende der Kappen durch die Gewindeverschlüsse V_1 und V_2. Zur sicheren Führung und zur Isolierung dient ein in die Kappe eingelassener Fiberring F_1 und F_2, der auf einem eingelöteten Kupferring als Lager aufsitzt. In den zwischen Fiberring und Verschlußstück liegenden Hohlraum wird mit etwas Wasser angeteigtes Asbestpulver eingefüllt und dagegen das Verschlußstück fest eingeschraubt. Der Kupfermantel besitzt

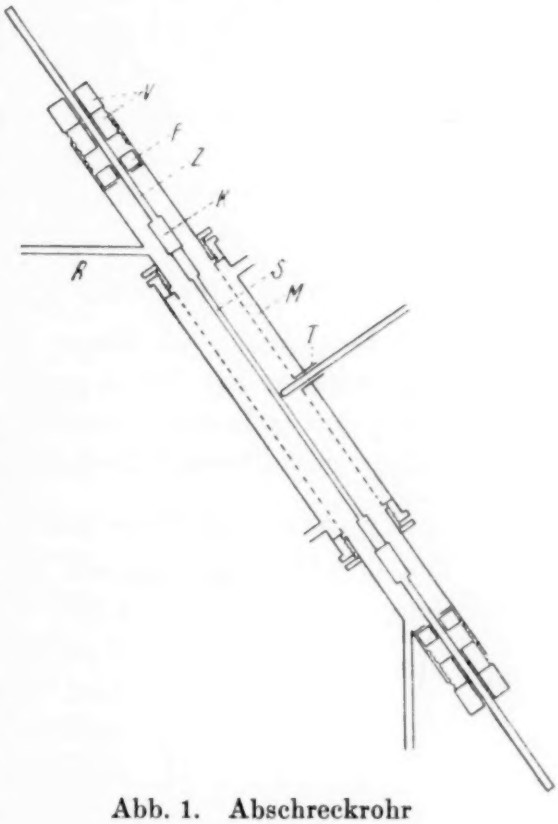


Abb. 1. Abschreckrohr

in der Mitte einen Tubus T, durch den das mit einem Schutzrohr umkleidete Thermoelement so eingeführt werden kann, daß es auf dem Silitstab aufliegt und somit die Maximaltemperatur des Ofens zu messen gestattet.

Aus Abb. 2 ist zu ersehen, in welcher Weise das Abschreckrohr in die gesamte Apparatur eingebaut ist.

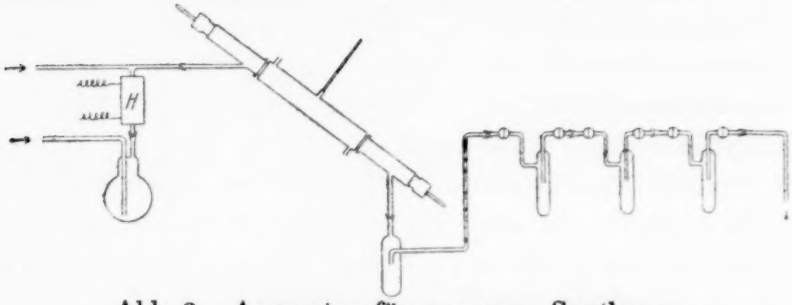


Abb. 2. Apparatur für pyrogene Synthesen

Wir beschreiben an dieser Stelle ferner vorwegnehmend zwei Apparaturen zur Bestimmung der Dampfdichte, die wir mit Erfolg zur schnellen Ermittlung des Molekulargewichtes gasförmiger und flüssiger Reaktionsprodukte verwendet haben.

Apparat zur Bestimmung der Gasdichte

Die in Abb. 3 schematisch gezeichnete Apparatur besteht aus einer mit Hahn und Schliff versehenen Glaskugel, einem Hg-Manometer, und einer Falle mit dem zu untersuchenden Stoff. Das System war an eine Quecksilberdampfstrahlpumpe und eine Ölpumpe angeschlossen. Das Volumen der Glaskugel war bekannt. Die Messung ging so vor sich, daß das System evakuiert und die Kugel luftleer gewogen wurde. Darauf wurde das System wieder evakuiert und Substanz aus der Falle bei niederen Temperaturen in das System verdampft. Dabei stellte sich ein Dampfdruck ein, der am Manometer abgelesen wurde. Die Kugel wurde abgenommen und gewogen. Die Gewichtszunahme entsprach der Masse des eingeschlossenen Gases. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

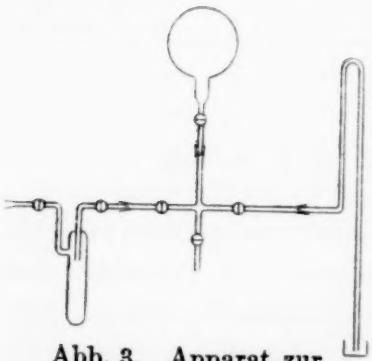


Abb. 3. Apparat zur Messung der Gasdichte

$$M = \frac{R \cdot T \cdot m}{p \cdot v}.$$

T war die Temperatur (absolut), welche die Glaskugel bei der Druckeinstellung hatte. R ist die universale Gaskonstante. Der abgelesene Druck wurde reduziert nach der Formel $\Delta = \gamma . h . t$, worin γ der spezifische Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers, h die Höhe der Quecksilbersäule und t die Temperatur des Systems bedeuten.

Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte bei niederen Drucken.

Zu diesem Zweck wurde ein Apparat zusammengesetzt, in welchem Dampfdichtebestimmungen für Drucke zwischen 5 und 60 mm Hg vorgenommen werden können. Dafür kommen solche Stoffe in Frage, deren Dämpfe sich bei höherem Druck bei Raumtemperatur an den Apparat-Wandungen wieder kondensieren, deren Molargewicht deswegen bei niederem Dampfdruck bestimmt werden muß. An die Stelle eines Hg-Manometers trat ein mit konz. H_2SO_4 gefülltes Capillarmanometer, dessen Empfindlichkeit etwa 7-mal so groß wie die des Quecksilbermanometers war. Es war gegen ein Quecksilbermanometer geeicht. In dem Apparat waren (vgl. Abb. 4) zusammengeschaltet: ein Vorratskölbchen A, etwa 3 ccm groß, eine mit Hahn versehene Falle B, der Zusatzkolben K und das Capillar-Manometer M. Die Bestimmung wurde auf Grund der vorstehenden Formel vorgenommen. Zu messen waren m und p, während v, das Volumen des gesamten Apparates bekannt war. Diese Größe war dadurch ermittelt worden, daß mit reinem Benzol einige Dampfdichtebestimmungen durchgeführt wurden, worauf die obengenannte Formel nach v ausgerechnet wurde. Für eine Bestimmung wurde das System auf Hochvakuum gepumpt, die Falle B verschlossen, abgenommen und gewogen. Nach ihrem Anschalten wurde das Kölbchen A mit etwa $^1/_3$—$^1/_2$ ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und mit flüssiger Luft gekühlt. Das gesamte System wurde abermals

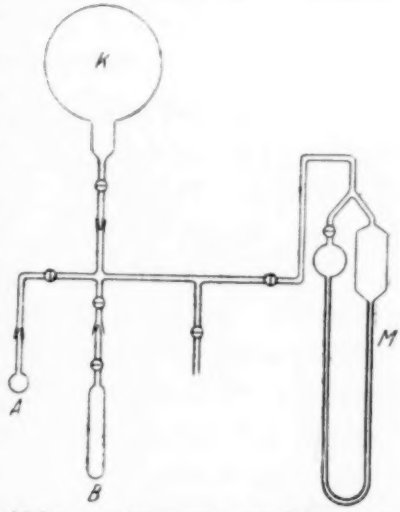


Abb. 4. Apparat zur Messung der Dampfdichte

evakuiert und darauf die Kühlung von A entfernt. Die Substanz begann zu verdampfen, der steigende Dampfdruck wurde am Manometer verfolgt, und wenn er eine hinreichende Höhe hatte, wurde A durch einen Hahn vom übrigen System abgesperrt. Der eingestellte Druck wurde abgelesen und dann die Falle B mit flüssiger Luft gekühlt. Wenn nach etwa 2—3 Minuten das Manometer den Nullpunkt erreicht hatte und das im System befindliche Gas vollständig in B eingefroren war, wurde B vom System abgesperrt, auf Raumtemperatur gebracht und gewogen. Die Differenz seiner beiden Wägungen entsprach der Masse m, die im System den Druck p bei Raumtemperatur entwickelt hatte.

Versuche mit Acetylen

Das als Ausgangsmaterial benutzte Acetylen wurde einer Stahlflasche entnommen. Um es von seinen Verunreinigungen wie Aceton, Phosphor-, Schwefel- und Siliciumwasserstoff zu befreien, wurde es durch eine Reinigungsanlage geschickt, die aus einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, einem mit Chlorkalk gefüllten Rohr, drei Waschflaschen mit Chromschwefelsäure und einem mit P_2O_5 gefüllten Rohr bestand. Hiernach vereinigte es sich mit Wasserstoff, der eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und ein P_2O_5-Rohr passiert hatte. Im ersten Versuch wurde das Acetylen mit Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Der Versuch dauerte 31 Stunden, die Stromstärke betrug im Durchschnitt 20 Amp., die Temperatur des Silitstabes 600°. Die Strömungsgeschwindigkeit des Acetylens betrug 6 Liter/Stunden. Die erste Falle F_1 blieb ohne Kühlung. Die nächsten Fallen wurden mit Kältebad auf — 70°, die letzte Falle mit flüssiger Luft auf — 190° gekühlt. Die Gesamtausbeute betrug 110 g Kondensat aus 180 Liter Acetylen. Sie verteilte sich auf 83 g schwarzen Acetylenteers in der ersten Falle und 26 g hellgelben Öles in den beiden letzten Fallen. Bei der fraktionierten Destillation des Inhaltes der ersten Falle wurde eine Zerlegung in folgende Teile vorgenommen:

a) 76—110°, b) 110—135°, c) 140—160°,
d) 178—180°, e) 202—204°.

a) bestand aus reinem Benzol und machte den Hauptanteil der Fraktionierung aus. b) konnte Toluol und Xylole enthalten. Um diese zu ermitteln, wurde die Fraktion nitriert[1]). Etwa 5 g wurden tropfenweise ohne Kühlung zu rauchender Salpetersäure zugesetzt. Nachdem die heftige Reaktion beendet war, wurde unter Eiskühlung mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure versetzt, einige Spatelspitzen $NaNO_3$ zugegeben und eine halbe Stunde im Glycerinbad im Sieden gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegossen, die gelbliche Krystallmasse abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der schwach gelben Nadeln lag bei 85° C. Nach genau gleicher Methode dargestelltes 2,4-Dinitrotoluol aus reinem Toluol zeigte einen Schmelzpunkt von 69° an. Die Fraktion b) konnte also keineswegs Toluol enthalten, vielmehr entspricht der Schmelzpunkt des Nitroprodukts dem des 2,4-Dinitrobenzols (88°). Nach gleicher Methode nitriertes Benzol gab eine Verbindung, welche nach Umkrystallisieren aus Methanol einen Schmelzpunkt von 88° zeigte. Toluol war also nicht nachzuweisen.

Die Fraktion c) konnte noch Xylole enthalten. Eine Nitrierung eines Teiles dieser Fraktion ergab jedoch ein gelbbraunes kautschukähnliches Produkt, welches nicht in krystallisierte Form gebracht werden konnte. In c) wurde auch Styrol vermutet. Zum Nachweis wurden 2 g mit dem gleichen Volumen Chloroform versetzt und unter Eiskühlung tropfenweise bei künstlichem Licht bis zu bleibender gelber Farbe mit Brom versetzt. Zunächst blieben die erwarteten Krystalle von Styroldibromid aus. Nach 7-tägigem Stehen war das überschüssige Lösungsmittel abgedunstet und eine krystalline Masse zurückgeblieben, welche abgesaugt und aus 80% Methanol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 69° (Styroldibromid Schmp. = 72—73°).

Die Mikroverbrennung ergab:

5,163 mg Subst.: 6,920 mg CO_2, 1,430 mg H_2O. — 17,040 mg Subst.: 24,220 mg AgBr.

---

[1]) H. Meyer, Bestimmung und Nachweis organischer Verbindungen.

Ber. für Styroldibromid	C 36,36	H 3,03	Br 60,61
Gef. „ „	„ 36,55	„ 3,09	„ 60,50

Somit ist Styrol nachgewiesen.

Die Krystalle e) wurden aus Methanol umkrystallisiert. Sie rochen intensiv nach Naphthalin und zeigten dessen Schmelzpunkt von 70° C.

Die Fraktionierung des Produktes aus den beiden letzten Fallen ergab einen Hauptteil bei 79—85°. Vor- und Nachlauf waren dagegen gering. Die Halbmikroverbrennung des Hauptteils ergab auf Benzol passende Werte.

34 mg Subst.: 115,9 mg CO_2, 24,5 mg H_2O.

Ber. C 92,2 H 7,6 Gef. C 92,1 H 7,9

Ein anderer Teil wurde nitriert. Aus Methanol wurden lange helle Nadeln erhalten: Schmp. 89° C. Es lag also 2,4-Dinitrobenzol vor. Das Kondensationsprodukt in den beiden letzten Fallen bestand im wesentlichen aus Benzol.

Das Ergebnis dieses Versuches ist also, daß die niederen Fraktionen aus Benzol bestanden. Styrol und Naphthalin konnten nachgewiesen werden, Toluol dagegen nicht. Die Gesamtausbeute an Teer betrug 61% des durchgeleiteten Acetylens. Dies entspricht größenordnungsmäßig den Ausbeuten von R. Meyer und N. Zelinsky. R. Meyer erhielt etwa 60%, Zelinsky 70% Teer.

Um die in dem Teer möglicherweise vorhandenen geringfügigen Anteile besser erfassen zu können, führten wir eine zweite Acetylen-Kondensation als Dauerversuch durch. Hierbei mußte nach jeweils 2 Tagen der Silitstab ausgewechselt werden, da sich auf ihm reichliche Mengen Kohlenstoff abschieden, wodurch die Temperatur bei gleichbleibender Stromstärke um 100° und mehr absank. Die maximale Stromstärke betrug bei einer Spannung von 38 Volt 24,5 Amp. = 931 Watt. Der Versuch dauerte 148 Stunden, während dessen 400 Liter den Apparat passierten.

In der ersten Falle wurden 341 g Acetylenteer aufgefangen, in den übrigen insgesamt 40 g eines hellgelben Öles. Der Inhalt der letzten Falle wurde einer Dampfdichtebestimmung unterzogen. In der weiter oben beschriebenen Dampfdichtebestimmungsapparatur entwickelte der Falleninhalt bei −80° jedoch noch keinen Druck, so daß sowohl Methan wie Äthan nicht

anwesend sein konnten. Dies kann bei der geringen Strömungsgeschwindigkeit nicht in Erstaunen setzen, da hierbei im Reaktionsraum diese Verbindungen zu weiteren Reaktionen Zeit haben. Der Acetylenteer ergab bei der Fraktionierung als Hauptmenge 36 g Benzol. Die nächste bei 110° übergehende Fraktion war mit 2 g gering. Durch Nitrierung und Umkrystallisation des erhaltenen Produktes aus Methanol wurde Trinitrotoluol erhalten.

27,1 mg Subst.: 36,7 mg CO_2, 5,1 mg H_2O.

Ber. C 37,0 H 2,2 Gef. C 37,2 H 2,1

Auf die Gesamtausbeute berechnet beträgt die Toluolausbeute nur 0,6%. Von 200—220° gingen 80 g Naphthalin über. Dieses ist das Hauptprodukt der Acetylen-Kondensation. Eine Probe aus Methanol krystallisiert, zeigte einen Schmelzpunkt von 70°, der dem des Naphthalins entspricht.

Die nächsten Fraktionen waren gefärbt:

220—230	hellgelb	240—260	gelb
240—257	grünblau	273—277	gelb.
267	grün		

Bei 283 und 294° ging eine weiße Krystallmasse über, daneben ein wenig eines gelben Öles. Die Fraktion 220—230° betrug etwa 12 g, die übrigen je 5 g. Die blaue Fraktion (220—230°) wurde abermals fraktioniert. Daneben ging neben einigen Grammen Naphthalin die blaue Verbindung über[1]).

Die bei 287 und 294° übergegangenen Krystalle wurden von der gelben flüssigen Beimengung durch Absaugen befreit; dann wurde auf Ton abgepreßt und aus Methanol umkrystallisiert. Die feinen weißen Krystallnadeln schmolzen bei 113° und siedeten bei 294°. Diese Daten entsprachen dem Fluoren.

Eine Halbmikroverbrennung bestätigte Fluoren:

30,1 mg Subst.: 103,6 mg CO_2, 16,2 mg H_2O.

Ber. C 94,1 H 5,9 Gef. C 94,2 H 6,0

Beim Vergleich beider Versuche ergibt sich folgendes:

[1]) Möglicherweise handelt es sich bei dem blauen Kohlenwasserstoff um ein Azulen, eine dem Naphthalin isomere Verbindung, die nach Plattner u. Pfau [Helv. chim. Acta **20**, 224 (1937)] Bicyclo-dekapentaen ist. Vgl. hierzu Ruzicka u. Rudolph, Helv. chim. Acta **9**, 118 (1926), ferner Schläpfer u. Stadler, Helv. chim. Acta **9**, 185 (1926), die Azulen aus Cuprenteer isoliert haben.

Im ersten Versuch gingen von 110 g Teer 50 g zwischen 70 und 200° über; das sind 45%. Beim zweiten Versuch destillierten nur 15,6% in jenem Temperaturbereich über. Dies zeigt deutlich den Einfluß von Trägergas und Strömungsgeschwindigkeit. Ersteres war im ersten Versuch vorhanden, im zweiten nicht. Die Strömungsgeschwindigkeit war im ersten Versuch nahezu doppelt so groß wie im zweiten und führte dazu, die primären Kondensationsprodukte schnell aus dem Bereich des heißen Silitstabes zu entfernen, also weitere Reaktionen zu höher siedenden Produkten zu verhindern. Im zweiten Versuch geschah dies nicht; das Hauptprodukt war demnach nicht Benzol, sondern Naphthalin. Die abschreckende Wirkung der kalten Rohrwand genügt nicht, um die Kondensation auf primärer Stufe wie Benzol und Styrol festzuhalten. Wirkt sie jedoch zusammen mit höherer Strömungsgeschwindigkeit, so wird die Benzolausbeute sehr hoch. Sie beträgt 36% des Teers und ist somit ebenso groß wie bei den Versuchen Zelinskys, der 35% angibt. R. Meyer fand dagegen nur bei etwa 20%, während bei dem oben erwähnten I. G.-Verfahren 90% Benzol und Toluol des Kondensates erhalten wurden. Der Energieaufwand ist allerdings groß. Zur Darstellung von 40 g Benzol aus Acetylen wurden in 31 Stunden 930 Watt benötigt, das sind 28,9 Kilowattstunden.

Auffällig an den beiden Versuchen ist die geringe Toluolbildung. Im ersten Versuch konnte überhaupt nichts davon nachgewiesen werden, im zweiten betrug die Ausbeute nur 0,6%. Zelinsky hatte in seinen Versuchen 4% Toluol, bezogen auf das Teergewicht, erhalten. Unter der Voraussetzung, daß das Reaktionsschema

$$C_6H_5- + CH_3- = C_6H_5CH_3$$

zutrifft, kann Toluol nur bei Anwesenheit von Methyl gebildet werden. Eine Erhöhung der Methylkonzentration sollte die Toluolbildung begünstigen. Von diesem Gesichtspunkt aus unternahmen wir Versuche in Anwesenheit von Methylhalogeniden.

Versuche zur Darstellung von Toluol mit Hilfe von Methylhalogeniden

In einem Vorversuch wurden CH_3Br, C_2H_2 und H_2 durch die Röhre geschickt. Die Abgase wurden auf Bromwasserstoff

durch Einleiten in $AgNO_3$-Lösung geprüft. In der Tat wurde Bromwasserstoff nachgewiesen. Da jetzt noch unklar blieb, ob die Entstehung des HBr einer Reaktion zwischen Acetylen bzw. Benzol und Brommethyl oder zwischen Brommethyl und Wasserstoff zuzuschreiben war, untersuchten wir das Verhalten von Brommethyl und Wasserstoff allein im Abschreckrohr. Zwischen die erste und zweite Falle wurden zwei Waschflaschen mit etwa 30%-iger Kalilauge geschaltet, um Bromwasserstoff von den gekühlten Fallen fernzuhalten. Die beiden nächsten Fallen wurden auf $-70°$, die letzte Falle auf $-180°$ gekühlt. Die Temperatur betrug etwa 500°. Im Laufe des Versuchs erwärmten sich die Waschfallen, es schieden sich allmählich Krystalle von KBr aus. In der letzten Falle traten außer weißen Krystallen etwa 8 ccm einer wasserklaren Flüssigkeit auf. Dieser gesamte Falleninhalt wurde Dampfdichtebestimmungen unterworfen.

Die beiden ersten Bestimmungen wurden an einem Destillat von $-150°$ vorgenommen:

I		II	
$m = 0{,}1180$ g		$m = 0{,}1220$ g	
$R = 0{,}082$		$R = 0{,}082$	
$T = 292°$ abs.	M = 17,1	$T = 292°$ abs.	M = 16,7
$v = 0{,}182$ Liter		$v = 0{,}182$ Liter	
$p = 0{,}90$ Atm.		$p = 0{,}96$ Atm.	

Als niedrigst siedenden Anteil enthielt die Falle also Methan (M = 16). Dieses wurde bei $-130°$ abgedampft. Erst bei 0° wurde wieder ein für eine Messung hinreichender Dampfdruck entwickelt. Die Dampfdichte entsprach mit M = 91,4 der des Methylbromids (95).

$m = 0{,}412$ g
$R = 0{,}082$
$T = 292°$ abs. M = 91,4
$v = 0{,}182$ Liter
$p = 0{,}59$ Atm.

Die Bildung von Methan zeigt, daß Methylbromid und Wasserstoff miteinander reagiert haben nach:

$$CH_3Br + H_2 = CH_4 + HBr.$$

Damit ist Wasserstoff als Füllgas als nicht geeignet erwiesen. Dies wurde noch durch einen zweiten Versuch be-

stätigt, in welchem unter gleichen Bedingungen Methylbromid in Stickstoffatmosphäre behandelt wurde. Es fand erhebliche Rußabscheidung und HBr-Bildung statt. Die Dampfdichtebestimmung des Inhaltes der letzten auf -180° gekühlten Falle ergab M = 93,1.

$m = 0{,}5941$ g
$R = 0{,}082$
$T = 371{,}2^{\circ}$
$v = 0{,}182$ Liter
$p = 0{,}86$ Atm.

Es lag also nur Methylbromid vor, Methan war nicht gebildet worden. Methylbromid hatte sich zersetzt nach $CH_3Br = C + H_2 + HBr$.

Aber auch bei der Umsetzung von Acetylen mit Methylbromid und Stickstoff als Trägergas wurde kein anderes Ergebnis erzielt. In den Fallen konnten lediglich die Ausgangsprodukte nachgewiesen werden. Erst als Acetylen und Methylbromid ohne Füllgas in die Röhre geleitet wurden, schien eine Reaktion einzutreten. Die Bedingungen waren: 550°, 20 Amp., 9 Stunden Dauer, Strömungsgeschwindigkeit für Acetylen 6 Liter/Stunden, für Methylbromid 3 Liter/Stunden, das Mischungsverhältnis war also 2:1. Hinter die erste Falle waren zwei mit 30 % NaOH gefüllte Waschfallen zur Bindung von HBr eingeschaltet. Die beiden nächsten Fallen waren mit Kältebad auf -80°, die letzte mittels flüssiger Luft auf -180° gekühlt. In der ersten Falle schieden sich etwa 8 ccm eines schwarzen Kondensates ab, welches nach Trocknung mit K_2CO_3 fraktioniert wurde. Nach Übergang weniger Tropfen bei 40—50° und 50—60° erfolgte Zersetzung unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Es lagen hier wohl bromierte leicht zersetzliche Körper vor. In der 2. und 3. Kondensationsfalle hatten sich etwa 4 ccm eines gelben Öles abgeschieden. Dieses wurde einer Dampfdichtebestimmung bei niederem Druck unterzogen. Die Bestimmung des Öles ergab folgendes:

I	II
$m = 0{,}1900$ g	0,1940 g
$p = 0{,}0596$ Atm.	0,0609 Atm.
$T = 291{,}2^{\circ}$ abs.	292,2° abs.
$v = 0{,}948$ Liter	0.948 Liter
$R = 0{,}082$	0,082
$M = 80{,}3$	80,5

Das Molgewicht der stark lauchartig riechenden Flüssigkeit entsprach dem des Benzols M = 78. Der Geruch ließ zunächst einen anderen Stoff vermuten; Siedepunkt und Molargewicht entsprachen dem Hexatrien (1,3,5), dessen Bildung aus Acetylen durchaus denkbar ist. Der Stoff band ziemlich stark Brom. Jedoch fand bei Behandlung mit konz. H_2SO_4 nicht die für Hexatrien charakteristische Polymerisation statt. Mit Nitriersäure trat dagegen der typische Geruch von Nitrobenzol auf. Es lag also doch im wesentlichen Benzol vor. Eine Dampfdichtebestimmung des Inhalts der letzten Falle ergab die Anwesenheit von Acetylen. Der Eintritt einer aus Methylbromid stammenden Methylgruppe in das aus Acetylen gebildete Benzol konnte nicht festgestellt werden. Wohl aber waren Reaktionsprodukte zwischen Brom und niederen Kondensationsstufen des Acetylens entstanden, die infolge ihres Zerfalls beim Destillieren nicht näher identifiziert werden konnten.

In einem weiteren Versuch wurde das Verhalten von Methylchlorid gegen Acetylen untersucht. (Methylchlorid wurde entwickelt, indem Dimethylsulfat zu 50° warmer konz. HCl zutropfen gelassen wurde. Das Gas wurde durch zwei Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 in eine mit Luft gekühlte Falle geleitet und aus dieser nach Bedarf verdampft.) Die Versuchsbedingungen waren: etwa 450—500°, 8 Stunden Dauer, Anordnung und Kühlung von Vorlagen und Waschfallen wie in dem vorhergehenden Versuch.

In der ersten Falle schieden sich etwa 15 ccm eines dunklen Teers ab, der nach Trocknen mit K_2CO_3 wiederum nicht destillierbar war, sondern sich unter HCl-Entwicklung zersetzte. In der 2. und 3. Falle hatten sich etwa 5 ccm einer gelben Flüssigkeit abgeschieden, welche bei 78—80° destillierte. Der Geruch war rein benzolartig. Wieder hatte sich Benzol gebildet, ohne daß Methylgruppen eingetreten waren.

Ein Versuch, in dem Acetylen zusammen mit Methanoldämpfen durch die Röhre geleitet wurde, ergab eine Anzahl von Verbindungen von aliphatischer Natur wie Aldehyde, Ketone. Sie wurden im einzelnen nicht näher charakterisiert. Die Reaktionen:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6 \quad \text{und} \quad C_6H_6 + CH_3OH = C_6H_5CH_3 + H_2O$$

hatten nicht stattgefunden.

Eine bei 65—69° übergehende Fraktion wurde analysiert und als Dimethyl-Äthylacetal (Sdp. 64°) erkannt, das nach

$$C_2H_2 + CH_3OH = CH_3—CH\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

entstanden war.

37,8 mg Subst.: 71,1 mg CO_2, 37,5 mg H_2O.

Ber. C 51,7 H 11,1 Gef. C 53,2 H 11,1

Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen erschien es uns zweckmäßig, das System noch einfacher und durchsichtiger zu gestalten, an die Stelle des reaktionsfähigen Acetylens das Benzol treten zu lassen und so das System Benzol–Methylhalogenid zu untersuchen.

Das Verhalten des Toluols im Abschreckrohr

Man kann die Bildung von Toluol aus Benzol und Methylhalogenid nicht erwarten, wenn die Temperatur in der Röhre bereits über der Zersetzungstemperatur des Toluols liegt. Um diese zu bestimmen, wurden Toluoldämpfe mit Stickstoff in die Röhre bei von Versuch zu Versuch um 100° gesteigerten Temperaturen eingeleitet. Von 300—600° bestand der Hauptanteil der Fraktion aus unverändertem Toluol; benzolhaltige Vorläufe wurden nicht gefunden. Die Destillationsrückstände von den Versuchen 700—1200° waren gering. Sie wurden gesammelt und erstarrten nach 4 Tagen zu einer strahligen Krystallmasse, die auf Ton abgepreßt wurde. Ihre geringe Menge gestattete kein weiteres Umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt lag bei 49—51°, stimmte also annähernd mit dem des Dibenzyls (Schmp. = 51—52°) überein. Diese Verbindung hat übrigens schon Berthelot beim Durchleiten von Toluoldämpfen durch heiße Porzellanröhren neben Benzol erhalten. Nach G. Meyer[1]) entsteht sie aus Toluol beim Erhitzen auf 625°. Die niedrigste Temperatur, bei der Dibenzyl in unserer Versuchsreihe auftrat, war 700°. Über diese Temperatur hinaus durfte also bei den folgenden Versuchen zur Toluolbildung nicht gegangen werden.

---

[1]) G. Meyer, Mh. Chem. 37, 685 (1936).

Die Umsetzung von Benzol mit Methylhalogeniden

Die Versuchsreihe wurde begonnen mit dem Gemisch von Benzoldämpfen und Methylbromid. Dieses wurde aus einer Bombe entnommen. Benzol befand sich in einem auf nahe dem Siedepunkt erhitzten Kolben, durch den sauerstofffreier Stickstoff geleitet wurde. Der mit Benzoldämpfen beladene Stickstoff wurde in die Röhre zusammen mit Methylbromid geleitet. Um eine frühzeitige Kondensation der Benzoldämpfe in den Zuleitungsröhren zu verhindern, wurden diese mit einem kleinen elektrischen Widerstandsofen auf über 80° geheizt (vgl. Abb. 2, Teil H).

Die Vorlagen bestanden aus einer ungekühlten Falle, zwei Waschfallen mit 30%-iger NaOH, zwei auf −80° gekühlte und eine auf −180° gekühlte Fallen. Die Versuchsbedingungen waren etwa 500°, Strömungsgeschwindigkeit $N_2 : CH_3Br = 2:1$ für N_2 = 4 Liter/Stunden, 4 Stunden Dauer.

In der ersten Falle kondensierten sich 109 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit. In den gekühlten Fallen hatten sich geringe Mengen eines hellen Öles abgeschieden, die nicht weiter untersucht wurden. Der Inhalt der ersten Falle wurde destilliert. Der weitaus größte Teil ging zwischen 78 und 81° über und bestand aus unverändertem Benzol. Der dunkle Rückstand wurde nach Erkalten fest. Die positive Beilsteinprobe zeigte ihn bromhaltig. Die Masse wurde auf Ton abgepreßt und vorsichtig aus einem kleinen Tiegel gegen ein darüber gelegtes gekühltes Uhrglas destilliert. Es schieden sich helle blättrige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 66—68° lag. Dies deutete auf Diphenyl hin, dessen Bildung schon Berthelot beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch heiße Röhren beobachtet hatte. Zur Charakterisierung wurden die Krystalle bromiert; die Beilsteinprobe war nämlich nach der Destillation negativ. 0,4 g wurden in 4 g Eisessig mit 0,6 g Brom versetzt und 3,5 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gewaschen. Der Schmelzpunkt war 166°, der des Tetrabromdiphenyls ist 165°. Der Rückstand aus der ersten Falle war somit als Diphenyl erkannt.

Der Versuch wurde unter etwas veränderten Bedingungen wiederholt. Die Temperatur betrug 650°, die Dauer 12 Stdn., $N_2 : CH_3Br = 1:1$. In der ersten Falle schieden sich 100 g eines schwarzbraunen Kondensates ab, in der zweiten und dritten wenig von einer gelben Flüssigkeit, in der letzten weiße Krystalle. Der Inhalt der ersten Falle wurde fraktioniert, wobei als Hauptanteil zunächst zwischen 78 und 82° Benzol überging. Danach gingen 0,5 ccm zwischen 96 und 144° und 6—8 ccm zwischen 156 und 168° über. Dieses ließ, zumal da die Beilsteinprobe positiv war, Brombenzol vermuten (Siedepunkt = 156°). Beide Fraktionen wurden nitriert, das Produkt wurde aus Methanol umkrystallisiert: feine gelbliche Nadeln mit dem Schmelzintervall 56—100°. Dies zeigt, daß das Nitroprodukt keineswegs einheitlich war. Die Menge war derartig gering, daß sie nicht durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden konnte. Die Beilsteinprobe war positiv. Wenn nun angenommen wird, daß die Fraktion aus Brombenzol bestand, so kann bei der Nitrierung, die nicht sehr energisch vorgenommen war, Brom–Nitrobenzol und Brom-Dinitrobenzol entstanden sein. Eine Verbrennung konnte den Anhalt dafür geben, welcher Körper im wesentlichen vorlag.

36,9, 38,1 mg Subst.: 41,1, 44,5 mg CO_2, 5,4, 36 mg H_2O.

Bromdinitrobenzol:	Ber.	C 29,2	H 1,2	Gef.	C 30,4	H 1,6
Bromnitrobenzol:	„	„ 35,6	„ 2,0	„	„ 31,8	„ 1,0

Die gefundenen Werte liegen verhältnismäßig nahe denen des Dinitrobrombenzols. Es ist daher anzunehmen, daß die untersuchte Fraktion Brombenzol enthielt. Im Gegensatz zu der erwarteten Reaktion

$$C_6H_6 + CH_3Br = C_6H_5CH_3 + HBr$$

konnte folgende Reaktion verlaufen sein:

$$C_6H_6 + CH_3Br = C_6H_5Br + CH_4.$$

Da jedoch kein Methan mit Sicherheit in der letzten tief gekühlten Falle nachgewiesen werden konnte, muß angenommen werden, daß Methylbromid nach

$$CH_3Br = C + H_2 + HBr$$

thermisch zersetzt worden ist und daß Bromwasserstoff weiterhin auf Benzol bromierend gewirkt hat. Die Gesamtreaktion ist folgendermaßen zu formulieren:

$$CH_3Br = C + H_2 + HBr, \qquad C_6H_6 + HBr = C_6H_5Br + H_2$$

Der Rückstand der Fraktionierung des Inhalts der ersten Falle wurde fest. Er wurde mit einer schwarzen Krystallmasse vereinigt, welche sich an den Dichtungen der oberen Kappe der Röhre abgeschieden hatten. Das Ganze wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die dabei anfallende gelbliche Krystallmasse wurde aus Methanol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt von 70° = Diphenyl.

In der zweiten uud dritten Falle hatten sich, wie die Fraktionierung ergab, als Hauptteil Benzol und als Nebenprodukt Diphenyl kondensiert.

Dampfdichtebestimmungen des Inhalts der letzten Falle ergaben Molargewichte von 88,5 und 95,1, womit die Anwesenheit vom Methylbromid erwiesen war.

Unter gleichen Bedingungen wurde ein Versuch mit Methylchlorid an Stelle von Methylbromid durchgeführt. In den Fallen wurden nur die Ausgangsstoffe nachgewiesen. Darauf wurde die Kühlung der heißkalten Röhre derart geändert, daß die Temperatur des den Kühlmantel verlassenden Wassers eine Temperatur zwischen 80 und 90° hatte, um zu verhindern, daß sich die eingeleiteten Benzoldämpfe an der Rohrwand kondensierten und somit vorzeitig der Einwirkung des heißen Silitstabes entzogen. Das in den Kühlmantel eingeleitete Kühlwasser wurde auf etwa 50° vorgewärmt. Durch diese Änderung wird also die Benzolkonzentration in der Gasphase im Rohr erhöht. Trotzdem trat zwischen den Reaktionspartnern keine Reaktion ein. In den Fallen wurden die Reaktionsteilnehmer nachgewiesen. — In einem weiteren Versuch wurde diese verringerte Kühlung sowie die übrigen Bedingungen beibehalten, jedoch wurde der Gasstrom sehr langsam, etwa 1 Liter-Stunde gehalten, um die Reaktionsteilnehmer möglichst lange dem heißen Silitstab auszusetzen. Eine Reaktion konnte nicht festgestellt werden. Auch Erhöhung der Temperatur auf etwa 680° änderte daran nichts. In allen diesen Versuchen wurden die Ausgangsstoffe in den einzelnen Fallen durch Destillation oder Dampfdichtebestimmung nachgewiesen. Geringe Rückstände erwiesen sich als Diphenyl.

Von den vier Methylhalogeniden ist bekannt, daß Methyljodid am besten methylierend wirkt. Es war daher naheliegend, auch mit diesem Stoff im Abschreckrohr einen Ver-

such durchzuführen. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie früher; lediglich die Vorwärmung des Kühlwassers für das Abschreckrohr wurde nicht mehr durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug 5 Stunden. In der ersten Falle hatten sich 42 g eines schwarzen, stark jodhaltigen Kondensates abgeschieden. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, mit $CaCl_2$ getrocknet und durch Schütteln mit geglühter Aktivkohle von Jod befreit. Der Äther wurde abgedampft; der Rückstand fraktioniert destilliert. Zunächst wurden als Hauptmenge die Ausgangsstoffe Jodmethyl und Benzol erhalten. Etwa 1 ccm destillierte bei 110—140°. Der geringe Rückstand erstarrte. Er bestand aus Diphenyl. Die Fraktion 110—140° wurde auf Toluol hin nitriert. Die aus Methanol umkrystallisierten gelben Tafeln hatten einen Schmelzpunkt von 88—89°. Die Beilsteinprobe war positiv; d. h. es war Jodbenzol nitriert worden. 2,4-Dinitro-Jodbenzol hat einen Schmelzpunkt von 88°. Die Fraktion bestand aus Jodbenzol.

Die Fraktionierung des Inhalts der zweiten und dritten Falle ergab lediglich die beiden Ausgangsstoffe Benzol und Methyljodid. Mehrere Dampfdichtebestimmungen des Inhalts der letzten Falle bei Temperaturen von −15, −50, −60 und −80° ergaben Molargewichte von 128—133, dem Jodwasserstoff entsprechend. Der Schmelzpunkt des Jodwasserstoffs liegt bei −50°. Daß auch bei −60° und −80° sein Dampf erhalten wurde, liegt daran, daß fester Jodwasserstoff bereits einen beträchtlichen Druck entwickelt.

Methyljodid hatte sich ebenso wie Methylbromid verhalten. In geringem Maße hatte es mit Benzol reagiert. Eine einfache Gleichung wie

$$C_6H_6 + CH_3J = C_6H_5J + CH_4$$

wird aber dem Reaktionsverlauf nicht gerecht, da wir keine Spur von Methan finden konnten. Der Jodierungsvorgang muß sich analog der Bromierung nach folgenden zwei Gleichungen abspielen:

$$CH_3J = C + H_2 + HJ \quad \text{und} \quad C_6H_6 + HJ = C_6H_5J + H_2$$

Eine Methylierung hatte nicht stattgefunden.

Es war nicht zu erwarten, daß Methanol sich gegenüber Benzol anders verhalten würde als die Methylhalogenide. Der Versuch bestätigte dies. Die Bedingungen waren entsprechend

denen des vorhergegangenen Versuchs; die Temperatur war 600—700°. Der Versuch dauerte 20 Stunden. Die Fraktionierung der Kondensate ergab lediglich die Ausgangsstoffe Benzol und Methanol. Tief siedende Produkte waren nicht vorhanden. Es hatte keinerlei Reaktion stattgefunden. Versuche mit Benzol und Methan verliefen nicht anders. Außer Diphenyl war kein Umsetzungsprodukt zu finden. Wir bestätigen somit auch für unsere Versuchsbedingungen den Befund von Berthelot, der beim Durchleiten von Benzoldampf und Methan durch heiße Porzellanröhren kein Toluol erhalten konnte.

Der Einfluß von Katalysatoren

Eine katalytische Wirkung durch die Oberfläche des Silitstabes war in den vorhergehenden Versuchen nicht beobachtet worden. In den folgenden Versuchen wurde der Einfluß von Kontaktstoffen wie metallischem Platin, Kobalt und Vanadin studiert. Um eine zu starke Änderung der Leitfähigkeit des Silitstabes durch die aufgebrachten Metalle zu verhindern, wurden sie in Ringform mit Abstand von etwa 1 cm aufgetragen. Der Silitstab wurde hierzu mit einer kaltgesättigten Metallsalzlösung ringweise getränkt, getrocknet und im Wasserstoffstrom 2 Stunden lang mittels elektrischem Strom auf dunkle Rotglut erhitzt.

Bei der Verwendung von Kobalt als Katalysator ergab sich im System Benzol–Methylbromid bei einer Temperatur von etwa 600° die Bildung von Diphenyl und Äthan, wodurch festgestellt werden konnte, daß die zur Toluolbildung notwendigen Radikale wohl vorliegen, jedoch nicht miteinander, sondern nur untereinander reagieren.

Platin als Katalysator hatte keine bemerkenswerte Wirkung.

Bei Verwendung von Vanadin wurde Brombenzol und Methan nachgewiesen. Im Gegensatz zu den oben geschilderten Versuchen ohne Katalysator hatte jetzt das Methylbromid offenbar in einstufiger Umsetzung durch seine Zerlegung in Br und CH_3 bromierend gewirkt.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Über die Vorgänge bei den pyrogenen Synthesen im Abschreckrohr können wir uns auf Grund der Versuchsergebnisse

einige begründete Vorstellungen machen. Zum Teil stützen wir uns hierbei auf die Deutung älterer Autoren, insbesondere Berthelots. Was zunächst die Umsetzung mit Acetylen betrifft, so entspricht die Kondensation dreier Moleküle dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu Benzol nach

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6$$

vollkommen der Kondensation der $SiCl_2$- und $SiCl_3$-Radikale mit dem einzigen Unterschied, daß in letzterem Falle kein ringförmiges, sondern ein kettenförmiges Molekül entsteht. Die Styrolbildung ist ebenfalls als eine einfache Additionsreaktion nach

$$C_6H_6 + C_2H_2 = C_6H_5CH{=}CH_2$$

anzusehen.

Lagert sich an Styrol ein weiteres Molekül Acetylen an, so entsteht unter Ringbildung zunächst Dihydronaphthalin. Diese Verbindung haben wir zwar nicht gefunden, sie ist aber von Berthelot aus seinem Acetylenteer isoliert worden. Das Hydronaphthalin geht unter Wasserstoffabspaltung nach

$$C_{10}H_{10} = C_{10}H_8 + 2H$$

in Naphthalin über. Den beobachteten Ausbeuten entsprechend scheint diese Reaktion stark bevorzugt zu sein.

Die Bildung von Anthracen erfolgt durch Kondensation von einem Molekül Naphthalin mit 2 Molekülen Acetylen nach

$$C_{10}H_8 + 2\,C_2H_2 = C_{14}H_{10} + 4\,H.$$

Nun werden die Kondensationsprodukte des Acetylens in der Hitze zweifellos auch unter Abspaltung von Wasserstoff in kurzlebige Radikale umgewandelt, die sich ihrerseits untereinander vereinigen. So ist die Bildung des stets in reichlicher Menge beobachteten Diphenyls als eine Reaktion nach

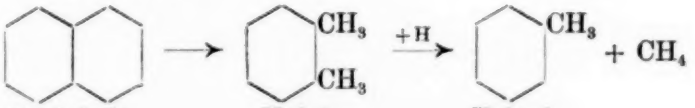
$$C_6H_5 + C_6H_5 = C_6H_5 - C_6H_5$$

zu verstehen.

Da das Acetylen selbst einer Zersetzung unter Abscheidung von Ruß und Wasserstoff und Neubildung von Methan unterliegt, kann auch dieser einfachste Kohlenwasserstoff als Reaktionspartner fungieren. Wir sind aber im Gegensatz zu R. Meyer der Ansicht, daß die Bildung des Toluols nicht nach

$$C_6H_6 + CH_4 = C_6H_5CH_3 + 2\,H$$

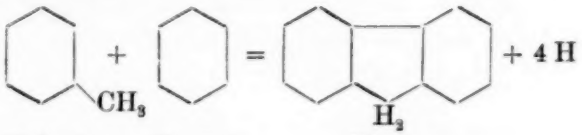
zustande kommt, und zwar deswegen, weil wir in dem oben erwähnten Sonderversuch keinerlei Umsetzung zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen feststellen konnten. Die sehr geringfügige pyrogene Bildung von Toluol dürfte vielmehr durch einen Abbau des Naphthalins über Xylol im Sinne folgender Reaktionsfolge zustande kommen:



Naphthalin Xylol Toluol

Hierfür spricht auch der Umstand, daß wir Toluol nur in solchen Versuchen fanden, in denen sich Naphthalin als Hauptprodukt gebildet hatte. Auch der Befund Franz Fischers[1]), der höhere Benzolhomologe pyrogenen Bedingungen unterwarf und dabei als Hauptprodukt Benzol und Toluol erhielt, spricht für unsere Theorie.

Benzol und Toluol reagieren untereinander wiederum unter Bildung von Fluoren nach



Toluol Benzol Fluoren

Was die Reaktionen der freien Radikale angeht, so ergibt sich, daß die Dimerisierung die Hauptreaktion ist; daneben tritt auch noch eine Absättigung mit freien Halogenen zu Halogenbenzol ein. Nach unseren Versuchen überwiegt in einem System, das C_6H_5, CH_3 und freies Brom oder Jod enthält, die Bildung von Diphenyl und Brom(Jod)benzol. Die Toluolbildung tritt stark zurück.

Die Methylhalogenide reagieren im Abschreckrohr in dreifacher Weise, nämlich nach

1. $CH_3Br + H_2 = CH_4 + HBr$
2. $2\,CH_3Br + H_2 = CH_3CH_3 + 2\,HBr.$

In Stickstoffatmosphäre gilt

3. $CH_3Br = C + H_2 + HBr.$

[1]) F. Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 4, 373—393.

Die Äthanbildung nach 2. und die Zersetzung nach 3. schließen die methylierende Wirkung der Halogenalkyle aus. Daher reagieren Benzol und Methylbromid nicht unter Toluolbildung, sondern unter Bildung von Brombenzol und Methan nach

$$CH_3 = C + H_2 + HBr$$
$$C_6H_6 + HBr = C_6H_5Br + H_2.$$

Bei Anwesenheit von Vanadin als Katalysator wird zwar auch Halogenbenzol gebildet, jedoch entsteht außerdem Methan. Die Reaktion kann am Kontakt demnach auch nach

$$C_6H_6 + CH_3Br = C_6H_5Br + CH_4$$

verlaufen.

Anders wirkt Kobalt. Die bromierende Wirkung fällt fort, die Dimerisierung der Radikale zu Diphenyl und Äthan überwiegt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Arbeit mit Geldmitteln unterstützte, sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem Med.-chemischen Institut der Universität Bern

Über eine räumlich-energetische Ursache der Komplexbildung

Von **G. Beck**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1940)

Bei der Neutralisation und der Komplexbildung werden aus chemisch mehr oder weniger stark reaktionsfähigen Molekülen durch Ausgleich physikalisch-chemischer Eigenschaften Verbindungen höherer Ordnung gebildet, die sich durch größere Stabilität auszeichnen. Es zeigt sich bei der Untersuchung der Raum- und Energieänderungen, die bei solchen Reaktionen stattfinden, daß Moleküle, die bei der Synthese aus den Elementen in festem Zustand eine starke Kontraktion verbunden mit einer relativ geringen Energieabgabe aufweisen, eine große Tendenz zur Komplexbildung haben. Diese Moleküle wie Alkali- und Erdalkalioxyde, Ammoniak und die Anhydride von starken Säuren befinden sich in einem räumlich-energetisch unausgeglichenen Zustand, indem die an der Reaktion beteiligt gewesenen Elektronen in einem hochangeregten Zustand zurückbleiben, da sie bei der erfolgten Reaktion keine der Kontraktion entsprechende Energie abgegeben haben. Solche Moleküle, die zwar unter starker Kontraktion aber mit relativ geringer Energieabgabe entstanden sind, seien im folgenden als hypertensiert oder überspannt bezeichnet. Die Überspannung wird dadurch gelöst, daß sich zwei hypertensierte Moleküle von entgegengesetzter Ionisierungstendenz neutralisieren, und dabei einen Ausgleich dadurch herbeiführen, daß nun die Energieabgabe sehr groß wird, die Kontraktion nur klein oder sogar negativ (Dilatation). Bei vielen solchen Salzen ist der Ausgleich noch nicht vollständig und wird durch Eingehen von Komplex-

verbindungen 2. Ordnung noch verstärkt, z. B. durch Doppelsalzbildung bei Säuren mit Sauerstoffsäuren. Im allgemeinen ist die Komplexbildung um so stärker, je größer die Überspannung der Moleküle ist, doch spielt auch die Anordnung der Elektronen in den Atomen eine Rolle. Die größte Hypertension finden wir bei den Molekülen mit der größten Tendenz zu Komplexbildung, nämlich bei den Alkali- und Erdalkalioxyden, dem Ammoniak und den Anhydriden der stärksten Säuren. Etwas weniger ausgesprochen ist sie bei den Fluoriden, noch weniger bei den übrigen Halogeniden. Durch eine dem Termschema der Spektroskopie analoge Darstellung lassen sich die Verhältnisse anschaulich darstellen. Wir berechnen, wie in einer früheren Arbeit[1]) dargetan, die logarithmische Kontraktion nach der Formel $V_a/V_e = e^{a'}$, worin V_a das Volumen der Komponenten vor, V_e nach der Bildung der Verbindung bedeutet. Die Differenz der natürlichen Logarithmen $\ln V_a - \ln V_e$ gibt den Wert a', der in der Abb. 1 als dick ausgezogener Pfeil eingetragen ist. Der fein gestrichelte Pfeil stellt den Quotienten aus der Bildungswärme Q und der Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms pro Mol $hcRN = 309$ kcal dar. N bedeutet die Avogadrosche Zahl, h die Plancksche Konstante und cR die Rydbergfrequenz. Bei 2-wertigen Verbindungen wird der Quotient $Q/618$, bei 3-wertigen $Q/927$ usw. gebildet.

Der fein gestrichelte Pfeil gibt den für die Kontraktion geleisteten Ausgleich in Form von ausgestrahlter Energie an. Wir sehen nun, daß bei den starken Basenoxyden und den starken Säureanhydriden die Energieabgabe gegenüber der Kontraktion stark zurückbleibt. Verbinden sich die beiden Gruppen zu neutralen Salzen, so folgt der Ausgleich, wie an den Beispielen von Nitraten, Sulfaten, Jodaten, Chromaten und Perchloraten gezeigt ist. Als Wert für die Volumina wurden die Nullpunktsvolumina nach Biltz[2]) eingesetzt.

Als Volumen des Chlorheptoxyd wurde der Wert 77 ccm eingesetzt, berechnet nach den Biltzschen Rauminkrementen.

Für die Reaktion $2K + O = K_2O + 88$ kcal erhalten wir z. B.:

$$\ln (2 \cdot 43{,}4 + 10{,}9) - \ln 40 = 0{,}893$$

---

[1]) G. Beck, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 151 (1937).

[2]) W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934.

und aus der Bildungswärme 88,618 erhalten wir 0,142. Aus der Reaktion

$$K_2O + N_2O_5 = 2KNO_3 + 130\ \text{kcal}$$

erhalten wir

$$\ln(40 + 49{,}1) - \ln 2.46{,}3 = -0{,}039 \text{ und } 130/618 = 0{,}210$$

Ein interessantes Vergleichsmaterial liefern die seltenen Erden. Berechnet man die logarithmischen Kontraktionsexponenten der Oxyde (V_e), die aus Erdmetall und Sauerstoff (V_a) entstanden gedacht sind, so findet man ein Oscillieren der Werte, wie man dies bei verschiedenen Eigenschaften der Verbindungen in den homologen Reihen der organischen Chemie bemerkt. Man erhält für die Kontraktionsexponenten der Oxyde folgende Reihe:

La	Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
0,438		0,454		—		0,621		0,424	
	0,425		0,450		0,385		0,417		0,429

Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Y	Sc
0,437		0,447		0,464		0,553
	0,448		0,659		0,482	

Die Werte oscillieren deutlich bis zum Gadolinium, von da an allmähliches Ansteigen bis zum Cassiopeium mit ausgeprägtem Maximum beim Ytterbium infolge seines großen Atomvolumens. Es stimmt nun mit den hier entwickelten Anschauungen, d. h. dem Gesetz des komplex-chemischen Ausgleichs überein, daß die Sulfate, die aus Oxyd und SO_3 entstanden gedacht sind, ein entgegengesetztes Oscillieren der Kontraktionsexponenten aufweisen:

La	Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
	0,042		0,023		0,037		0,040		−0,088
0,023		−0,003		—		0,007		−0,006	

Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Y	Sc
	−0,098		−0,090		−0,072	
−0,087		−0,098		−0,090		−0,057

Wo wir bei den Oxyden ein Maximum haben, finden wir bei den Sulfaten ein Minimum, daß heißt eine geringere Kontraktion, oder sogar eine schwache Dilatation (negative Werte). Die Volumina der Sulfate, auf den abs. Nullpunkt extrapoliert, zeigen schon für sich allein Oscillation:

La	Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Sc	Y
147		149		—		148		148		159		160		—		157
	144		144		144		145		160		160		159		144	

Die in der Literatur angegebenen Dichten sind fast alle zu niedrig, nur die Messungen von Nilson am Cerosulfat und von Benedicks am Gadoliniumsulfat stimmen mit den hier gemessenen Dichten überein. Näheres vergleiche im experimentellen Teil. Das Oscillieren findet man auch bei den Kontraktionsexponenten der Chloride, weniger ausgeprägt bei den Fluoriden. Ihrem Verhalten nach zerfallen auch hier die seltenen Erden in 2 Gruppen, in die vom Lanthan bis Gadolinium und die vom Terbium bis zum Cassiopeim.

Die Säureanhydride CO_2, B_2O_3 und SiO_2 sind in Übereinstimmung mit dem schwach ausgeprägten Säurecharakter auch nur schwach hypertensiert, und dem entsprechend fällt der Ausgleich bei der Neutralisation aus, indem Kontraktion und Energieabgabe einander ungefähr gleichwertig sind. Beim Natriumcarbonat wird von den Alkalicarbonaten der Ausgleich am wenigsten erreicht, die Hypertension bleibt zu einem gewissen Betrag bestehen, daher die Bildung der höchsten Hydratationsstufe unter dem Alkalicarbonaten mit $10H_2O$.

Fügt man die Kontraktionsexponenten und die Energiequotienten der Oxyde in das periodische System ein, so erhält man ein sehr charakteristisches Bild (Abb. 1). Die Hypertension nimmt in allen Perioden bis zu den 4-wertigen Elementen ab, durchgeht hier ein mehr oder weniger ausgesprochenes Minimum und nimmt bis zu den 7-wertigen Oxyden Cl_2O_7, Mn_2O_7, Re_2O_7, (J_2O_7) wieder zu. Die 8-wertigen Oxyde RuO_4 und OsO_4 sind wieder relativ ausgeglichen, was ihrem neutralen Charakter entspricht. Dieser Verlauf geht somit parallel zum komplexchemischen Verhalten der Oxyde, indem die 4-wertigen Verbindungen SiO_2, TiO_2, ZrO_2 und HfO_2 die geringste Neigung haben, sich mit Säure- oder Basenanhydriden zu verbinden. In den Nebenperioden erscheint die Überspannung wohl infolge des anomalen Elektronenbaus zu groß. Die rein schematische Berechnung des Energiequotienten durch Division der Bildungswärme Q durch $n.309$ kcal, wo n gleich der Wertigkeit ist, bildet sicher nur eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit.

Wie wir weiter oben auseinandergesetzt haben, kommt die Überspannung dadurch zustande, daß die Valenzelektronen keine der Kontraktion (elektrostatische Anziehung) entsprechende Energie abgeben. Die Valenzelektronen z. B. des Natriums oder

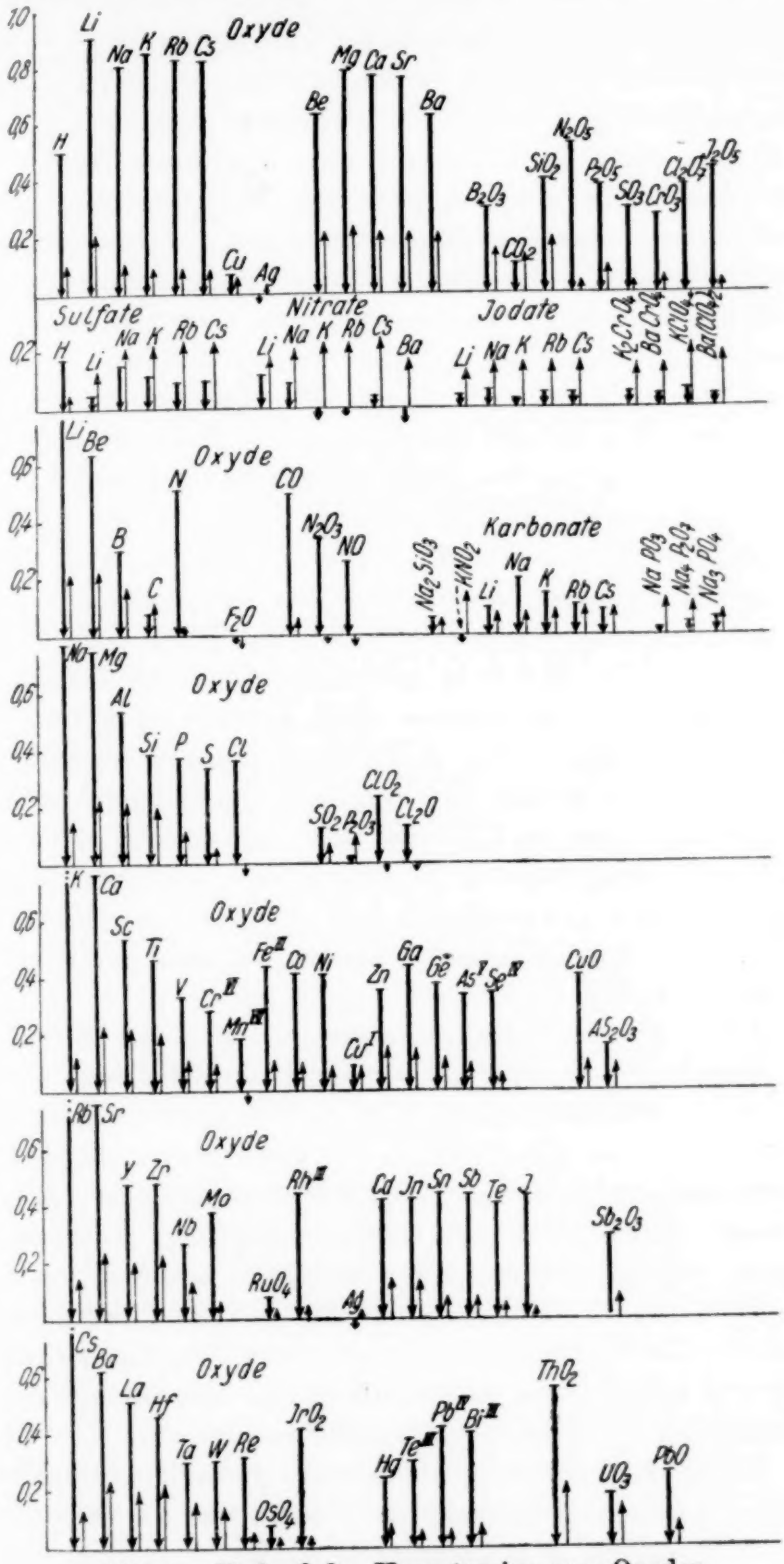


Abb. 1. Verlauf der Hypertension von Oxyden

Kaliums, die bei der Entstehung von Na_2O oder K_2O an das Sauerstoffatom abgegeben werden, bleiben auf einem hoch angeregten Niveau, während sie bei Wasser viel fester gebunden sind, d. h. ein tieferes Niveau besetzen sollten. Dies kann man sich vielleicht so erklären, daß die Valenzelektronen bei den Alkaliatomen einander gleichwertig sind, daher wegen des Pauliverbots nicht die beiden für die Neonkonfiguration noch fehlenden p_2-Bahnen des Sauerstoffions besetzen können. Es müßte eines auf einer s_3-Bahn bleiben und nur das andere könnte das p_2-Niveau des Sauerstoffs besetzen. Dies wäre als bindendes, das andere als lockerndes Elektron aufzufassen, und das letztere für die große komplexchemische Affinität der Alkalioxyde verantwortlich; dagegen haben bei der H_2-Molekel die beiden Elektronen antiparallelen Spin, so daß sie ohne weiteres die *L*-Schale des Sauerstoffions vervollständigen können. Bei den Halogeniden können die fehlenden Lücken der *M*-Schale des Chlors, der *N*-Schale des Broms und der *O*-Schale des Jods ergänzt werden, weshalb diese Verbindungen keine Überspannung aufweisen. Die 4-wertigen Elemente verhalten sich gerade umgekehrt; hier sind die Oxyde meist komplexchemisch weniger aktiv, als die Fluoride. Die $2s_4$- sowohl, wie die $2d_3$-Elektronen des Titans z. B. können die *L*-Schale je zweier Sauerstoffatome komplettieren und sie dadurch sehr fest an sich binden. Die Fluoratome werden dagegen nur durch eine Valenz gebunden.

Trägt man die Kontraktionsexponenten der Fluoride in das periodische System ein, so tritt das Minimum bei den 4-wertigen Elementen nicht mehr auf, es entsteht im Gegenteil ein Maximum der Hypertension bei den komplexchemisch sehr reaktionsfähigen Fluoriden TiF_4, ZrF_4 und HfF_4. Das Minimum hat sich in die Reihe der 2- und 3-wertigen Elemente verschoben, wie an den Beispielen von BaF_2 und LaF_3 in Abb. 2 ersichtlich ist. Die Hexafluoride SF_6, SeF_6 und TeF_6 erweisen sich trotz ihrer Indifferenz als stark hypertensiert, doch verhindert jedenfalls ihre Koordinationszahl eine Anlagerung von Neutralteilen zu Komplexverbindungen.

Infolge der geringeren Überspannung reagieren die Fluoride komplexchemisch nicht mehr so intensiv wie die Oxyde. Aber auch hier erfolgt der komplexchemische Ausgleich, wie die

Beispiele von $KFSO_3$ und $K(CrO_3F)$ in Abb. 2 dartun. Durch Einwirkung anderer hypertensierter Säureanhydride, wie P_2O_5, N_2O_5 oder Mn_2O_7 auf Fluoride lassen sich klomplexe Fluorosalze darstellen.

Bei den übrigen Halogeniden hat sich das Minimum der Überspannung zu den Alkalihalogeniden in die erste Reihe des periodischen Systems verschoben, wo wir die geringste Tendenz

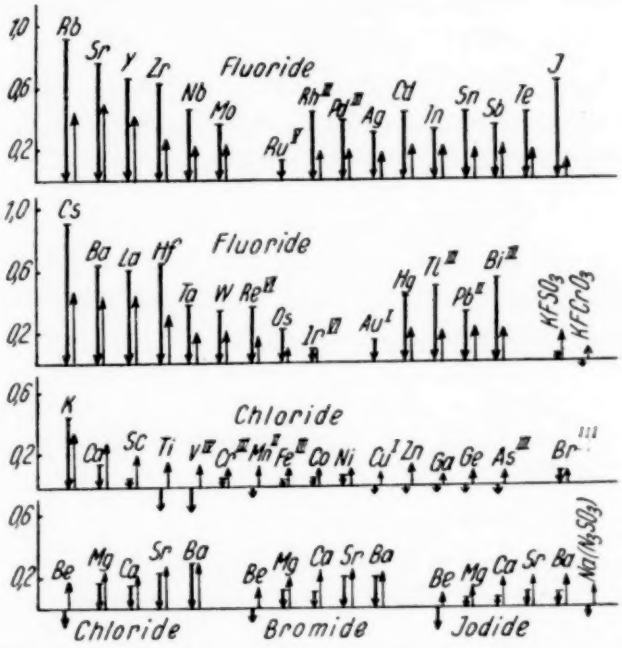


Abb. 2. Verlauf der Hypertension von Halogeniden

zur Komplexbildung vorfinden, z. B. außer bei Lithium nur sehr unbeständige Hydrate und Ammoniakate oder Chlorsulfonate.

Unter den Erdalkalihalogeniden besitzt das Bariumchlorid die geringste Neigung zur Bildung von Hydraten oder Ammoniakaten und ist demgemäß energetisch-räumlich am ausgeglichensten. Die Überspannung ist bei $MgCl_2$ und $CaCl_2$ größer, dementsprechend sind auch deren Hydrate und Ammoniakate beständiger. Berylliumchlorid reagiert mit Wasser oder Ammoniak am energischsten und weist die stärkste Hypertension auf. Die Bromide und Jodide sind alle stärker hypertensiert, daher auch die stärkere komplexchemische Bindung von Wasser und Ammoniak, sogar beim Bariumjodid.

Als Regel gilt, daß irreversibel hydrolysierende Halogenide und Sulfide bei der Entstehung aus den Elementen bei positiver Bildungswärme unter Dilatation entstehen (negativer Kontraktionsexponent). Bei den folgenden Beispielen bedeutet die obere Zahl den Kontraktionsexponenten, die untere den Energiequotienten:

BCl_3	B_2S_3	PCl_3	$AsCl_3$	$SiCl_4$	$TiCl_4$	$GeCl_4$	$SnCl_4$
−0,156	−0,362	−0,023	−0,090	−0,074	−0,126	−0,069	−0,100
0,102	0,133	0,082	0,076	0,101	0,143	0,133	0,097
$PbCl_4$	$ZrCl_4$	CS_2	CCl_4	VCl_4	$TaCl_5$	$NbCl_5$	S_2Cl_2
−0,102	−0,042	−0,240	−0,055	−0,148	−0,006	−0,017	−0,019
0,056	>0	−0,016	0,023	0,115	>0	0,087	0,021

Sehr hohe Überspannung zeigen die Azide, daher erfolgt auch wie zu erwarten Anlagerung von SO_3 zu Azidosulfonaten unter Entspannung (vgl. Abb. 2) und von hypotensiertem Schwefelkohlenstoff zu Azidothiocarbonaten.

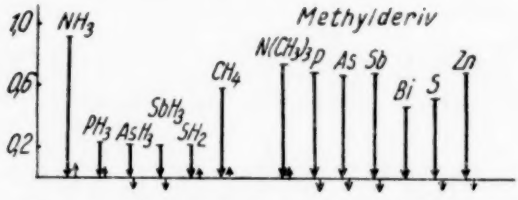


Abb. 3. Hypertension einiger Hydride

Eine interessante Reihe bilden die Hydride von Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon. Entsprechend seinem ausgeprägten komplexchemischen Verhalten erweist sich das Ammoniak als außerordentlich stark hypertensiert und auffallend ist der starke Abfall zu PH_3, AsH_3 und SbH_3. Man könnte sich vorstellen, daß wegen des Pauliprinzips beim Ammoniak nicht alle drei Elektronen, die von den drei Wasserstoffatomen an den Stickstoff abgegeben werden, dessen drei zur Neonkonfiguration fehlenden p_2-Bahnen besetzen können. Zwei Elektronen mit antiparallelem Spin könnten wohl zwei p_2-Bahnen des Stickstoffs besetzen, daß dritte müßte, da es mit einem der beiden anderen übereinstimmt, eine höhere Bahn besetzen. Dies würde erklären, warum das Ammoniak stärker hypertensiert ist als das ihm sonst ähnliche Wasser, d. h. warum die Bildungsenergie trotz stärkerer Kontraktion geringer ist.

Während wir noch wenn auch unbeständige Additionsverbindungen des Phosphorwasserstoffs kennen, sind solche bei Arsen- und Antimonwasserstoff unbekannt. Das liegt nun nicht etwa daran, daß AsH_3 und SbH_3 koordinativ gesättigt wären, denn in den Alkoniumverbindungen sind As und Sb 4-bindig. Es ist nun interessant zu sehen, daß die Alkylverbindungen $P(CH_3)_3$, $As(CH_3)_3$, $Sb(CH_3)_3$, $S(CH_3)_2$, $Zn(CH)_2$ und wahrscheinlich alle anderen stark reaktionsfähigen Alkyle eine hohe Überspannung aufweisen. Da die Volumina der freien Methylgruppen nicht bekannt sind, wurde die Berechnung durch Einsetzen der Atomvolumina von C, H, P, As usw. ausgeführt, für $P(CH_3)_3$ z. B. die Volumina von P, $3C + 9H = V_a$ von $P(CH_3)_3$. Die Berechnung der Nullpunktsvolumina erfolgte durch Einsetzen der Biltzschen Rauminkremente. Während die Trialkylverbindungen sehr energisch Halogenalkyl addieren, verbindet sich $Zn(CH_3)_2$ mit SO_3 zu Methylsulfinat und mit Sauerstoff zu Methylat. An diesen Beispielen ersieht man sehr gut, daß bei den Hydriden PH_3, AsH_3 und SbH_3 nicht etwa die Koordinationszahl nicht ausreicht zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung, sondern daß die Überspannung zu klein ist. Es zeigt sich auch, daß das Methan sehr stark hypertensiert ist ($a = 0{,}511$, $b = 0{,}017$), trotzdem es chemisch sehr indifferent ist. Das liegt wohl daran, daß seine Valenz- und Koordinationszahl übereinstimmt. Es können aber auf Umwegen die Methylmono-, Di- und Trisulfinate und die dazugehörigen freien Säuren $H(CH_3SO_3)$, $H_2[CH_2(SO_3)_2]$ und $H_3[CH(SO_3)_3]$ dargestellt werden, die sich durch außerordentliche Beständigkeit auszeichnen.

Experimenteller Teil

Die Sulfate der seltenen Erden, deren Dichte bestimmt werden sollte, wurden dargestellt durch Lösen der Oxyde mit Salpetersäure in einem Porzellantiegel und Abrauchen mit Schwefelsäure. Es wurde erhitzt bis zur gerade wahrnehmbaren Rotglut des Tiegelbodens, bei den Sulfaten der Yttererden etwas schwächer. Die so erhaltenen Sulfate lösten sich klar in Wasser und durch Bestimmung als Erdoxyd wurde die Zusammensetzung kontrolliert. Die gefundenen Dichten liegen teilweise ziemlich höher als die in der Literatur angegebenen, nur beim Cerosulfat stimmt sie mit dem von Nilson und

Petterson angegebenen Wert überein. Das hängt wohl damit zusammen, daß die andern Präparate durch Entwässern der Hydrate erhalten worden sind und dabei nach Biltz Pseudovolumina nicht ausgeschlossen sind; dann halten die Präparate außerordentlich hartnäckig Luft zurück. Es braucht oft $^1/_2$-stündiges Evakuieren bei beständig starkem Beklopfen des Pyknometers, bis die Präparate vollständig entlüftet sind. Es standen folgende Präparate zur Verfügung: Lanthansulfat mit 1—2% Didymsulfat, Cer-, Praseodym-, Neodym-, Samarium- (100%-ig) und Erbium-sulfat (95%-ig) waren aus käuflichen Präparaten hergestellt, Europiumsulfat 99,9%, Dysprosiumsulfat 99%-ig, Holmiumsulfat 93%-ig mit 3% Erbium- und 4% Yttriumsulfat, Thuliumsulfat 90%-ig mit 10% Ytterbiumsulfat, Terbiumsulfat mit 50% Dysprosiumsulfat, Ytterbiumsulfat über 99%-ig. Das Galliumsulfat wurde durch Abrauchen des Chlorids mit Schwefelsäure und Erhitzen auf 250° erhalten. Es enthielt 32,2% Ga, statt der berechneten 32,6%. Die Doppelsulfate wurden durch Fällen der Lösungen der seltenen Erden erhalten und durch Bestimmung des Oxydgehalts kontrolliert.

	Temp.	Dichte	MVol.		Temp.	Dichte	MVol
$La_2(SO_4)_3$ . .	21°	3,829	147,7	$Dy_2(SO_4)_3$.	24°	3,801	161,3
$Ce_2(SO_4)_3$ . .	21	3,912	145,0	$Ho_2(SO_4)_3$.	24	3,830	160,6
$Pr_2(SO_4)_3$ . .	24	3,797	150,1	$Er_2(SO_4)_3$.	24	3,851	161,4
$Nd_2(SO_4)_3$ . .	21	3,961	145,6	$Tu_2(SO_4)_3$.	24	3,906	160,4
$Sm_2(SO_4)_3$ . .	24	4,059	145,0	$Yb_2(SO_4)_3$.	24	3,964	160,2
$Eu_2(SO_4)_3$ . .	24	3,997	148,7	$Y_2(SO_4)_3$ . .	24	2,949	158,0
$Gd_2(SO_4)_3$ . .	—	(4,139[1])	145,6	$Sc_2(SO_4)_3$.	24	2,605	145,4
$Tb_2(SO_4)_3$ . .	23	(4,104)	(149)	$Ga_2(SO_4)_3$.	23	3,239	131,9
$K_3La(SO_4)_3$.	24	3,347	162,6	$K_3Nd(SO_4)_3$.	24	3,215	170,9
$K_3Ce(SO_4)_3$.	23	3,236	168,5	$Rh_2(SO_4)_3$.	18	3.44	143
$K_3Pr(SO_4)_3$.	25	3,266	167,2	$PdSO_4$. . .	14	4,012	50,5

Der Wert von $Tb_2(SO_4)_3$ ist unsicher wegen der starken Verunreinigung mit Dysprosium. Eine andere Dichtebestimmung ergab den Wert 3,832 und unter Berücksichtigung des Dysprosiumgehalts ein Molvolumen von 157,1. Möglicherweise liegt Dimorphismus vor.

[1]) Benedicks, Z. anorg. allg. Chem. **22**, 333 (1900).

Das Natriumazidosulfonat $Na(N_3SO_3)$ wurde dargestellt durch Einwirkenlassen von SO_3 auf NaN_3, indem in einem Exsiccator eine Schale mit 70%-igem Oleum neben einer solchen mit NaN_3 mehrere Tage stehen gelassen wurde. 1,5308 g NaN_3 addierten im Verlauf von 4 Tagen 2,052 g SO_3. Die Formel $Na(N_3SO_3)$ verlangt 1,883 g. Der Überschuß kann durch Erwärmen entfernt werden. Bei längerer Einwirkung werden bis drei SO_3 auf ein NaN_3 angelagert. Diese Verbindung raucht stark an der Luft wegen Abgabe von SO_3. Die Messung der Dichte stößt auf Schwierigkeiten, weil die Substanz mit Petrol und vielen anderen organischen Verbindungen Stickstoff entwickelt. Es erinnert dies an das Verhalten des Azids, in Gegenwart von Jod und Sulfid Stickstoff zu entwickeln[1]). Als geeignete Absperrflüssigkeit erwies sich Dimethylsulfat. Dieses Azidosulfonat hydrolysiert sogar in alkalischem Medium augenblicklich in Azid und Sulfat. Dagegen erhielt W. Traube[2]) durch Behandeln von Kaliumnitrit mit Hydrazinsulfonsäure $H(HNNH_2SO_3)$ ein Kaliumazidosulfonat $K(N_3SO_3)$, das gegen Wasser beständig ist. Es muß sich also um Isomere handeln.

	Temp.	Dichte	MVol		Temp.	Dichte	MVol
$Na(N_3SO_3)$	17°	1,994	72,7	$K(FSO_3)$	23°	2,459	56,3
$Na(NH_2SO_3)$	18	2,216	53,7	$K(FCrO_3)$	24	2,66	59,4
$Ba(NH_2SO_3)_2$	19	3,150	104,4	$BaCS_3$	21	3,347	73,4
$H(NH_2SO_3)_2$	17	2,121	45,7	$K_3W_2Cl_9$	22	3,592	226,2
ZrP_2O_7	15	3,135	84,8	$Rb_2(WOCl_5)$	15	3,528	155,5
ThF_4	24	6,32	48,8	$Ga(CH_3COO)_3$	23	1,852	133,0
K_2OsO_4	16	4,640	71,8	$Sc(CH_3COO)_3$	21	1,581	140,5

Aus den Molvolumina der Tabelle kann man entnehmen, daß bei den Reaktionen $ZrO_2 + P_2O_5 = ZrP_2O_7$, $KF + CrO_3 = K(FCrO_3)$, $KF + SO_3 = K(FSO_3)$, $3KCl + WCl_2 + WCl_4 = K_3W_2Cl_9$ und $Rb_2(WOCl_5)$ aus $Rb_2O + WCl_5$ die Komplexverbindungen unter Dilatation aus den hypertensierten Komponenten entstehen, trotz positiver Wärmetönung der Reaktion. Bei der Reaktion $BaS + CS_2 = BaCS_3$ ist der Kontraktionsexponent 0,128 größer als der Energiequotient 0,050, der kom-

[1]) F. Feigl, Z. analyt. Chem. **74**, 369 (1928).
[2]) W. Traube, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 943 (1914).

plexchemische Ausgleich ist aber insofern da, als der Schwefelkohlenstoff aus den Elementen unter starker Volumvermehrung entsteht. Seine entsprechenden Werte sind −0,240 und −0,016, diejenigen von BaS 0,306 und 0,164.

Das Thoriumfluorid wurde dargestellt durch Fällen von Thoriumnitrat mit Flußsäure. Das hydrathaltige Fluorid wurde nach dem Trocknen im Platinrohr unter Durchleiten von trockenem Fluorwasserstoff, der durch Erhitzen von Kaliumbifluorid in einem Kupferkolben erhalten worden war, entwässert. Das Präparat enthielt 76,0 % Thorium und 25,3 % Fluor, statt der berechneten 75,3 % Th und 27,7 % F. Die Dichte wurde bestimmt, um festzustellen, bei welchem 4-wertigen Element das Maximum der Kontraktion bei der Bildung des Fluorids auftritt. Es liegt nämlich diesbezüglich ein regelmäßiger Gang durch das periodische System vor. Bei den einwertigen Elementen liegt das Maximum, wie schon früher erwähnt, beim LiF, bei den 2-wertigen bei CaF_2, bei den 3-wertigen bei YF_3, bei den 4-wertigen bei HfF_4, und man erhält folgenden Verlauf der Maxima der Kontraktionsexponenten diagonal durch das periodische System:

LiF	CaF_2	YF_3	HfF_4	XF_5	SF_6	JF_7	OsF_8
0,978	0,753	0,738	0,625	?	0,625	0,622	0,256

Für ThF_4 ist $a = 0{,}488$. Fast wäre man versucht, an Stelle von OsF_8 ein Oktafluorid des Radons zu erwarten.

Bei der großen Hypertension des Stickstoffpentoxyds war zu vermuten, daß es sich mit Fluoriden zu Fluoronitraten vereinigen würde, so wie Schwefeltrioxyd in analoger Weise Fluorsulfonate bildet. Man kann den Versuch so durchführen, indem man in einen Erlenmeyer mit rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung mit Eis–Kochsalzmischung die doppelte Menge Phosphorpentoxyd einträgt. Man stellt das Gemisch in einen Exsiccator neben eine Schale mit Phosphorpentoxyd und eine Platinschale mit einer dünnen Schicht Ammoniumfluorid und überläßt alles mehrere Tage sich selbst. Das langsam verdampfende Stickstoffpentoxyd verbindet sich unter starker Volumzunahme mit dem Ammoniumfluorid.

Sobald sich die Masse anfängt zu verflüssigen, entfernt man die Platinschale, trocknet durch schwaches Erwärmen

und versetzt mit konz. Kalilauge. Das ausgefallene Kaliumfluoronitrat saugt man ab und wäscht mit wenig Wasser und Alkohol aus. Das Salz löst sich unzersetzt in kaltem Wasser. Mit Bariumchlorid entsteht nur eine geringe, von verunreinigendem Fluorid herrührende Trübung. Die Lösung ist, wenn schwach ammoniakalisch, mehrere Tage haltbar. Schon mäßiges Erwärmen genügt, um Bariumfluorid auszufällen. Ebenso verhält es sich gegen Bleinitrat, beim Erwärmen fällt Bleifluorid. Zirkonalizarinsulfonatlösung wird rasch gelb, ein Zeichen, daß sich Zirkonfluorid gebildet hat. Die Fluoronitrate sind demnach viel unbeständiger als die Fluorsulfonate.

Analog wie mit Stickstoffpentoxyd kann man den Versuch mit Manganheptoxyd anstellen. In einem Porzellantiegel mit 3 ccm konz. Schwefelsäure trägt man langsam fein pulverisiertes Kaliumpermanganat ein, bis eine dickflüssige Paste entsteht. Den Tiegel stellt man in eine Platinschale, auf deren Boden sich eine dünne Schicht Ammoniumfluorid befindet und verschließt in einen Exsiccator. Nach einiger Zeit sammelt sich das Manganheptoxyd zu öligen Tropfen, die langsam verdampfen und die Platinschale mit einem tiefvioletten Beschlag belegen. Von Zeit zu Zeit verreibt man das Ammoniumfluorid mit dem Beschlag, wobei es langsam eine tiefviolette Farbe annimmt. Die Verdampfung geht jedoch langsam vor sich, und man kommt rascher zum Ziel, wenn man die öligen Tropfen von Manganheptoxyd mit einem Glasstab vereinigt, in ein Schälchen abgießt und gutgekühlt tropfenweise mit starkgekühltem Natriumfluorid zusammenbringt. Es bildet sich eine tief violettschwarze Verbindung mit grünem Metallglanz, die sich in Wasser mit violetter Farbe löst und rasch in Fluorid und Permanganat zerfällt. Das Fluoropermanganat verhält sich in dieser Hinsicht wie die Fluorochromate. Wenn man die Kühlung von Natriumfluorid und Manganheptoxyd unterläßt, so vereinigen sich die Stoffe unter Feuererscheinung und Zersetzung.

Zusammenfassung

1. Als Überspannung oder Hypertension der Moleküle wird ein Zustand bezeichnet, bei dem die Moleküle aus den Elementen unter starker Kontraktion, aber relativ geringer Energieabgabe entstanden sind. Die Valenzelektronen befinden

sich daher in einem mehr oder weniger hochangeregten Zustand und suchen durch Eingehen neuer, komplexchemischer Reaktionen in einen stabileren Zustand überzugehen.

2. Als stark hypertensiert erweisen sich die starken Säure- und Basenanhydride, Ammoniak, Hydrazin und in abnehmender Reihenfolge schwächere Basen- und Säureanhydride, Wasser, Fluorwasserstoff usw.

3. Es wird ein Gesetz des komplexchemischen Ausgleichs postuliert, wonach bei komplexchemischen Reaktionen die Hypertension ausgeglichen wird dadurch, daß die Volum- und Energieänderungen im ungekehrten Verhältnis stehen zur Hypertension, d. h. kleine Kontraktion oder sogar Dilatation bei größerer Energieabgabe. Wird die Hypertension nicht ganz ausgeglichen, so erfolgt durch Bildung von Komplexen 2. Ordnung ein weiterer Ausgleich, z. B. durch Bildung von Hydraten, Ammoniakaten, oder Doppelsalzbildung (Alaune, Doppelsulfate der seltenen Erden usw.).

Für die Überlassung von Europiumoxalat spreche ich Herrn H. N. McCoy, Los Angeles meinen besten Dank aus, ebenso Herrn Dr. W. Feit, Berlin für die Überlassung von Dysprosium-, Holmium-, Thulium- und Ytterbiumoxyd, und der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule für ihre Unterstützung.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany